



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA
POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS**

**Transformación magneto-estructural y efecto
magnetocalórico en aleaciones $Mn_{1-x}Cr_xCoGe$ ($x = 0.04,$
 0.11) y $MnNiGe_{1.05}$ obtenidas por solidificación rápida**

Tesis que presenta

Gerardo Daniel Pérez

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias Aplicadas

en la opción de

Nanociencias y Nanotecnología

Director de la Tesis:

Dr. José Luis Sánchez Llamazares

San Luis Potosí, S.L.P., 19 de Junio de 2015

Constancia de aprobación de la tesis

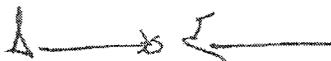
La tesis "Transformación magneto-estructural y efecto magnetocalórico en aleaciones $Mn_{1-x}Cr_xCoGe$ y $MnNiGe_{1.05}$ obtenidas por solidificación rápida" presentada para obtener el Grado de Doctor en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencia de Materiales fue elaborada por **Gerardo Daniel Pérez** y aprobada el **19 de Junio de 2015** 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. Horacio Flores Zuniga
Miembro del Comité Tutorial



Dr. Armando Encinas Oropesa
Miembro del Comité Tutorial



Dr. Azdrubal Lobo Guerrero Serrano
Miembro del Comité Tutorial



Dr. Román López Sandoval
Miembro del Comité Tutorial



Créditos Institucionales

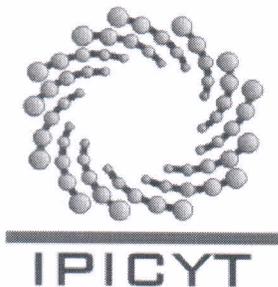
Esta tesis fue desarrollada en los laboratorios de la División de Materiales Avanzados y el Laboratorio Nacional de Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C., bajo la dirección científica del Dr. José Luis Sánchez Llamazares. La misma contó con la supervisión del comité tutorial formado por el Dr. Horacio Flores Zúñiga, el Dr. Armando Encinas Oropesa (del Instituto de Física, UASLP) y el propio Dr. José Luis Sánchez Llamazares.

Durante la realización de este trabajo se recibió el apoyo económico del Instituto Tecnológico Superior de Irapuato, Estado de Guanajuato.

La presente tesis forma parte, y contó con el el apoyo financiero del proyecto Conacyt “Efecto magnetocalórico en nuevas aleaciones obtenidas por enfriamiento ultrarrápido: $MnCoGeX$ ($X= B, Cr$), Dy_3Co , y $DyIn_2$ ” CB-2010-01-156932 (S3170), cuyo responsable técnico es el Dr. José Luis Sánchez Llamazares.

Adicionalmente, el autor reconoce y agradece el apoyo recibido de:

1. La Universidad Pavel Josef Šafařík en Košice, Eslovaquia, donde se realizó una estancia de trabajo bajo la dirección del Dr. Rastislav Varga.
2. La Universidad del País Vasco (UPV), Campus Leioa, donde se realizó una estancia de trabajo bajo la dirección del Dr. Pablo Álvarez Alonso.



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 043 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Ciencias Aplicadas en la opción de Nanociencias y Nanotecnología está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 27 días del mes de noviembre del año 2015, se reunió a las 11:45 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Horacio Flores Zuñiga	Presidente	IPICYT
Dr. Armando Encinas Oropesa	Secretario	IPICYT
Dr. Azdrubal Lobo Guerrero Serrano	Sinodal externo	UASLP
Dr. José Luis Sánchez Llamazares	Sinodal	IPICYT
Dr. Román López Sandoval	Sinodal	IPICYT

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

DOCTOR EN CIENCIAS APLICADAS
EN LA OPCION DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

sustentó el C.

Gerardo Daniel Pérez

sobre la Tesis intitulada:

Transformación magneto-estructural y efecto magnetocalórico en aleaciones $Mn_{1-x}Cr_xCoGe$ ($x = 0.04, 0.11$) y $MnNiGe_{1.05}$ obtenidas por solidificación rápida

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. José Luis Sánchez Llamazares

El Jurado, después de deliberar, determinó

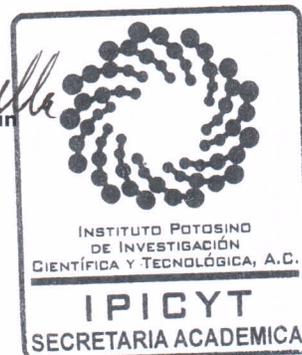
APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 12:50 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 27 días del mes de noviembre de 2015.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Marcial Bonilla Marin
Dr. Marcial Bonilla Marin
Secretario Académico



Quiero agradecer a mi esposa Rebeca y a mis hijos Gerardo y Daniel el apoyar a pesar de la ausencia para la realización de este proyecto.

A mis Padres Elena y José que este es un producto del esfuerzo de todos.

A mi hermana María Elena que siempre tuvo una palabra de aliento.

A mis amigos de proyecto, Miguel, Javier, Lino y Pablo de quienes siempre recibí camaradería y compañerismo.

Agradecimientos

A mi asesor de tesis, el Dr. José Luis Sánchez Llamazares, por su gran experiencia para llevar este proyecto a buen término.

A los profesores Dr. Horacio Flores Zúñiga (IPICYT) y Dr. Armando Encinas Oropesa (IF-UASLP) por sus importantes contribuciones durante el desarrollo de la presente tesis.

Al Dr. Rastislav Varga por su apoyo y orientación durante mi estancia en la Universidad Pavel Josef Šafařík en Košice, Eslovaquia.

Al Dr. Pablo Álvarez Alonso, por su apoyo y enseñanzas durante mi estancia en la Universidad del País Vasco (UPV), Bilbao, España.

A todos los profesores de la División de Materiales Avanzados del IPICYT. Al personal técnico del LINAN, en especial a la Dr. Gladis Labrada y la M. en C. Beatriz Rivero por sus apoyos en las caracterizaciones en SEM, EDS y DRX.

Al Instituto Tecnológico Superior de Irapuato por el apoyo otorgado durante el desarrollo del presente proyecto.

Índice general

INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1. EFECTO MAGNETOCALÓRICO.....	10
1.1 Introducción y objetivos del capítulo.....	10
1.2 Introducción al efecto magnetocalórico. Efecto magnetocalórico asociado a transiciones de segundo y primer orden.....	10
1.3 Programa desarrollado para el cálculo de las propiedades magnetocalóricas.....	17
1.4 Desarrollo de un sistema para la medición directa de la variación de temperatura adiabática.....	22
1.5 Conclusiones del capítulo.....	31
1.6 Referencias bibliográficas.....	32
CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES (de obtención de muestras y caracterización estructural, microestructural y magnética).....	34
2.1 Introducción y objetivos del capítulo.....	34
2.2 Obtención de las aleaciones por solidificación rápida mediante la técnica de temple rotatorio (“melt spinning”). Tratamientos térmicos.....	34
2.3 Análisis por difracción de rayos X.....	37
2.4 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de rayos X.....	38
2.5 Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	40
2.6 Mediciones de magnetización.....	42
2.7 Referencias bibliográficas.....	44
CAPÍTULO 3. EFECTO MAGNETOCALÓRICO EN CINTAS DE ALEACIONES Mn_{1-x}Cr_xCoGe OBTENIDAS POR SOLIDIFICACIÓN RÁPIDA (x= 0.04, 0.11).....	45
3.1 Introducción y objetivos del capítulo.....	45
3.2 Revisión bibliográfica: transformación martensítica y propiedades estructurales, magnéticas, magnetocalóricas de aleaciones MnCoGe.....	46
3.2.1 Estructura cristalina y propiedades magnéticas de las fases hexagonal y ortorrómbica en aleaciones MnCoGe. Transformación martensítica.....	51
3.2.1.1 Magnetización en las aleaciones MnCoGe.....	53
3.2.1.2 Transformación martensítica.....	55
3.2.2 Estudios realizados sobre el efecto magnetocalórico en aleaciones MnCoGe con adición de un cuarto elemento.....	59
3.3 Síntesis, caracterización magneto-estructural y propiedades magnetocalóricas de cintas de Mn _{1-x} Cr _x CoGe (x= 0.04, 0.11) obtenidas por solidificación rápida.....	59
3.3.1 Obtención de muestras.....	59
3.3.2 Caracterización magneto-estructural y efecto magnetocalórico.....	57
3.4 Conclusiones del capítulo.....	78
3.5 Referencias bibliográficas.....	79
CAPÍTULO 4. EFECTO MAGNETOCALÓRICO EN CINTAS DE ALEACIONES MnNiGe_{1.05} OBTENIDAS POR SOLIDIFICACIÓN RÁPIDA.....	82
4.1 Introducción y objetivos del capítulo.....	82
4.2 Revisión bibliográfica: transformación martensítica y propiedades estructurales, magnéticas, magnetocalóricas de aleaciones MnNiGe.....	82

4.2.1 Estructura y propiedades magnéticas de las fases hexagonal y ortorrómbica en aleaciones MnNiGe. Transformación martensítica.....	82
4.2.2 Estudios realizados sobre el efecto magnetocalórico en aleaciones MnNiGe con adición de un cuarto elemento.....	88
4.3 Síntesis, caracterización magneto-estructural y propiedades magnetocalóricas de cintas de MnNiGe _{1,05} obtenidas por solidificación rápida.....	91
4.3.1 Obtención de muestras.....	91
4.3.2 Caracterización magneto-estructural y efecto magnetocalórico.....	93
4.4 Conclusiones del capítulo.....	99
4.5 Referencias bibliográficas.....	100
CONCLUSIONES.....	102
ANEXO I: Programa desarrollado en Matlab®, lenguaje M, para el cálculo de la curva $\Delta S(T)$ y las propiedades magnetocalóricas derivadas.....	104
ANEXO II: Publicaciones y trabajos presentados en congresos científicos derivados del trabajo de tesis.....	109
ANEXO III: Factores de ajuste de las difracciones de rayos X a temperatura ambiente.....	121

Resumen

En la presente tesis se estudia el efecto magnetocalórico (EMC) en cintas de aleaciones $Mn_{1-x}Cr_xCoGe$ para $x=0.04, 0.11$ y $MnNiGe_{1.05}$ obtenidas por enfriamiento ultrarrápido empleando la técnica de temple rotatorio. Las cintas recién solidificadas son monofásicas y cristalizan en una estructura hexagonal del tipo Ni_2In ($P63/mm$). Después de un tratamiento térmico relativamente corto (4 horas), si se compara con el utilizado normalmente para las aleaciones en bulto (5 días), esta fase experimenta una transformación martensítica (TM) hacia una fase ortorrómbica con estructura de tipo $TiNiSi$ ($Pnma$). Para el sistema $Mn_{1-x}Cr_xCoGe$ si la transformación estructural ocurre en la ventana de temperatura delimitada por T_C^{hex} y T_C^{orto} , ocurre transformación magneto-estructural acoplada entre una fase ortorrómbica ferromagnética (FM) y una fase hexagonal paramagnética (PM). Se demuestra que las temperaturas de transformación dependen del contenido de Cr, y de la temperatura y tiempo de tratamiento térmico. Las curvas termomagnéticas y el estudio por difracción de rayos X muestran que la TM es siempre incompleta (esto es, una pequeña fracción de fase hexagonal queda sin transformar); esto reduce la variación de la magnetización y por tanto $|\Delta S_M^{max}|$. Los valores de $|\Delta S_T^{max}|$ obtenidos son inferiores a los reportados para aleaciones en bulto (para $\mu_0\Delta H = 5$ T se tiene que $|\Delta S_T^{max}| \sim 10.4$ y 13.7 $Jkg^{-1} K^{-1}$ para $x=0.04$ y 0.11 , respectivamente); sin embargo, las curvas $\Delta S_T(T)$ son más anchas ($\delta T_{FWHM} \sim 25$ K). Para las cintas tratadas térmicamente de la aleación $MnNiGe_{1.05}$ se tiene una transformación magneto-estructural entre una fase hexagonal PM (Ni_2In) y una fase ortorrómbica AFM ($TiNiSi$). Asociada a la misma se alcanzan valores relativamente bajos de $|\Delta S_T^{max}|$ (para $\mu_0\Delta H = 5$ T se tiene que $|\Delta S_T^{max}| \sim 5.8$ $Jkg^{-1} K^{-1}$) En esta tesis también abordo: (a) el desarrollo de un programa en Matlab® para determinar la curva $\Delta S_T(T)$ y la capacidad de refrigeración de un material (y los parámetros magnetocalóricos asociados). El mismo integra numéricamente la ecuación de Maxwell a partir de la medición de un conjunto de isothermas de magnetización. Los gráficos que el programa obtiene los presenta directamente en Microcal Origin®; (b) el desarrollo de un sistema experimental basado en el principio de extracción para la medición directa de la variación de curva de variación de temperatura adiabática en función de la temperatura $\Delta T_{ad}(T)$. Se reportan resultados preliminares para mediciones hechas sobre una muestra de Gadolinio policristalino.

Abstract

In this Ph.D. thesis the magnetocaloric effect (MCE) of $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{CoGe}$ ($x=0.04, 0.11$) and $\text{MnNiGe}_{1.05}$ melt-spun ribbons is studied. As-solidified alloy ribbons are single phase crystallizing into the hexagonal Ni_2In -type crystal structure (space group $P63/m$). After a relatively short thermal annealing (4 hours), if compared with the one commonly used for bulk alloys (5 days), this phase undergoes a martensitic transformation (MT) to an orthorhombic NiTiSi -type crystal structure (space group $Pnma$). In $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{CoGe}$ alloy ribbons if the structural transformation occurs in the temperature window given by the Curie temperature of the hexagonal and the orthorhombic phases, i.e., $T_C^{\text{hex}} < T_{\text{str}} < T_C^{\text{orth}}$, the system undergoes a coupled magnetostructural transition on-heating from a ferromagnetic (FM) NiTiSi -type orthorhombic structure to a PM Ni_2In -type hexagonal phase. It is shown that the structural transition temperatures depend on the Cr content, as well as the temperature and time of annealing. Thermomagnetic and X-ray diffraction analyses indicate that the phase transition from hexagonal to orthorhombic structure is incomplete (i.e., a small fraction of the hexagonal phase does not transform); the latter reduces the magnetization variation along the phase transition and $|\Delta S_M^{\text{max}}|$. These alloy ribbons show lower values of $|\Delta S_T^{\text{max}}|$ in comparison with those reported for bulk alloys (for $\mu_0\Delta H = 5$ T, samples with $x = 0.04$ and 0.11 , show $|\Delta S_M^{\text{max}}|$ values of 10.4 and 13.7 $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$), however, they show a broader $\Delta S_T(T)$ curve ($\delta T_{\text{FWHM}} \sim 25$ K). $\text{MnNiGe}_{1.05}$ alloy ribbons show a coupled magnetostructural transition between a PM Ni_2In -type hexagonal phase to an AFM NiTiSi -type orthorhombic structure. In addition, in the course of this thesis: (a) a program written in MatLab® language has been developed for obtaining the $\Delta S_T(T)$ curve and the refrigerant capacity of a material as well as the related magnetocaloric parameters. This program performs the numerical integration of the Maxwell relation; it uses as input data a set of isothermal magnetization curves. The obtained graphs are given in Microcal Origin® format; (b) an experimental set-up for the direct measurement of the adiabatic temperature change as a function of temperature $\Delta T_{\text{ad}}(T)$ was developed. Preliminary measurements performed on polycrystalline Gd samples are reported.

INTRODUCCIÓN.

Cuando se aplica cierta variación de campo magnético $\mu_0\Delta H$ a un material ferromagnético en condiciones adiabáticas éste experimenta un cambio de temperatura, ΔT_{ad} . Este efecto físico se conoce como **efecto magnetocalórico**, EMC (en inglés *magnetocaloric effect*, y en tal caso se denota por las siglas MCE) y puede ser también medido cuantitativamente en condiciones isotérmicas a partir de la variación de la entropía magnética, ΔS_M , del material [1]. En este último caso, lo más frecuente es determinar la curva $\Delta S_M(T)$ a partir de las isotermas de magnetización $M(\mu_0H)$ medidas a diferentes temperaturas en la región en que el material transita del estado ferromagnético al paramagnético, ya que a la temperatura de Curie del material T_C tanto la curva $\Delta T_{ad}(T)$ como $\Delta S_M(T)$ alcanzan su valor máximo, que se suele denotar como ΔT_{ad}^{max} y ΔS_M^{max} , respectivamente.

Este tipo de respuesta calórica fue descubierta en 1917 por el francés Pierre Weiss [2], aún cuando, en los últimos 15 años, se le ha atribuido erróneamente al físico alemán Warburg en 1881 [1]. Algunos años más tarde, Debye y Giauque [3], prácticamente a la vez pero de forma independiente, mostraron que el mismo se podía utilizar para obtener temperaturas ultrabajas utilizando la sal paramagnética de gadolinio $GdSO_4 \cdot 8H_2O$. Diez años más tarde, en 1933, Giauque y MacDougall desarrollaron un sistema experimental en el que utilizando este efecto consiguieron disminuir la temperatura de un sistema criogénico desde 3.4 K hasta 250 mK [3,4,5].

No fue hasta el año 1976 en que G. V. Brown desarrolla el primer refrigerador magnético a temperatura ambiente usando gadolinio (Gd) como material refrigerante [6]; este elemento posee una temperatura de Curie T_C de 293 K [6, 7]. Aplicando una variación de campo magnético $\mu_0\Delta H$ de 7 T Brown obtuvo una capacidad de refrigeración RC de 4 kJ/kg en condiciones isotérmicas, ó en condiciones adiabáticas una variación total de temperatura de 14 K.

En 1998 V.K. Pecharsky y K.A. Gschneidner Jr., del “*Ames Laboratory*”, en la Universidad de Iowa, E.E.U.U., desarrollaron, en colaboración con los laboratorios “*Astronautic Technology Center*”, un prototipo de refrigerador magnético a temperatura ambiente para la NASA [3]. Para el mismo también utilizaron Gd como material magnetocalórico. Para una variación de campo magnético de 5 T, el refrigerador excedió los 500 W; esto es seis veces mayor que lo que se consigue con cualquier refrigerador a ciclo de gas. Esto demostró que la refrigeración magnética podía ser una buena opción para sustituir la refrigeración comercial actual basada en la compresión y expansión de gases ya que, por una parte, el refrigerante es un sólido y por lo tanto no contamina directamente el medio ambiente y, por la otra, tiene una eficiencia energética mayor.

Paralelamente, en el año de 1997 se produce un descubrimiento notable: los mismos científicos de Ames Laboratory, V. K. Pecharsky y K. A. Gschneidner Jr., descubren el efecto magnetocalórico gigante (EMCG) en el compuesto intermetálico ternario $Gd_5Si_2Ge_2$. Este material presenta un efecto magnetocalórico elevado a 276 K: $\Delta S_M^{\max} = -18.5 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ y $\Delta T_{ad}^{\max} = 15.2 \text{ K}$ para $\mu_0\Delta H = 5 \text{ T}$ [3]. Esto tuvo un impacto notable el desarrollo de la refrigeración magnética porque el descubrimiento de materiales similares, pero más baratos, sería la piedra angular para el desarrollo de esta nueva tecnología de refrigeración a temperatura ambiente.

Los dos resultados anteriores sirvieron como detonante para el desarrollo de investigaciones en este campo en todo el mundo lo cual dio lugar a un crecimiento exponencial del número de publicaciones por año en este tema [3,4,8].

El descubrimiento del EMCG ha promovido el estudio de materiales que puedan presentar propiedades magnetocalóricas apropiadas para convertirse en refrigerantes para el desarrollo de refrigeradores magnéticos a temperaturas cercanas al ambiente [4,8]. La comercialización de esta nueva tecnología de refrigeración constituiría un avance tecnológico relevante a nivel mundial por su impacto económico y ecológico. Por una parte, representa ahorro en el consumo de energía con respecto a la tecnología convencional basada en la compresión y

expansión de gases, y por la otra, protección al medio ambiente ya que no se desechan a la atmósfera contaminantes gaseosos [4,8].

Las ventajas de la refrigeración magnética con respecto a la refrigeración convencional son las que se enumeran a continuación [4]:

- Es una tecnología “verde” ya que no emplea ningún tipo de gas o sustancia que contamine directamente al medio ambiente.
- Posee una mayor eficiencia energética. Según se ha reportado, puede alcanzar hasta un 30-40 % más de eficiencia respecto a la refrigeración convencional.
- Es una tecnología poco ruidosa y con bajos costos de mantenimiento.

Los requisitos que deben cumplir los materiales que se desarrollan para la refrigeración magnética para que esta tecnología sea competitiva con respecto a la refrigeración convencional son los siguientes [4].

- i. Que presente una baja capacidad calorífica (C_p) junto con una elevada variación de la entropía magnética. Esto permite que pueda tener un valor elevado de ΔT_{ad}^{max} .
- ii. Que presente una elevada capacidad de refrigeración (RC) y un rango de temperatura de trabajo dentro de los límites superior e inferior en los que se debe variar la temperatura.
- iii. Que no presente pérdidas por histéresis magnética o que éstas sean bajas, ya que disminuyen la capacidad de refrigeración del material.
- iv. Que, de preferencia, no contengan elementos costosos, como por ejemplo los elementos de las tierras raras, ni se requiera un proceso tecnológico complejo de obtención, ya que esto aumenta el costo de fabricación.

Una familia importante de materiales magnetocalóricos que se ha estudiado intensamente en los últimos años debido a su potencial aplicación en la refrigeración magnética a temperatura ambiente son las llamadas aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma (en inglés *ferromagnetic shape memory*

alloys, que se denota por las siglas FSMAs) [9,10,11]. Para determinadas composiciones en estas aleaciones se consigue un cambio brusco en la magnetización ligado a una transformación magnética y estructural acoplada, esta última es de tipo martensítica [9]. Estas aleaciones son ternarias de tipo Heusler y los sistemas de mayor interés, dado su elevado efecto magnetocalórico, pertenecen a los sistemas Ni-Mn-Z, con Z= Ga, Sn, In, Sb. Un aspecto distintivo de algunos de estos materiales es que pueden presentar EMCG directo [12,13] e inverso [12,15,16] además de otros fenómenos de interés científico y tecnológico como elevados cambios en la magnetoresistencia [17], transformación martensítica inducida por campo [10,18] y arresto cinético de la transformación martensítica [19].

Recientemente, en aleaciones derivadas del sistema MnCoGe, que para determinadas composiciones también pueden presentar transformación magnetoestructural acoplada debido a una transformación martensítica, se han observado los valores más altos de EMCG reportados en la literatura hasta el momento [12,13]. Esto ha generado un gran interés en su investigación y estudio por su aplicación potencial para la refrigeración magnética [20-23].

En la búsqueda e investigación de nuevos refrigerantes magnéticos que puedan operar en el rango de temperatura ambiente, hay dos aspectos de gran interés: el aumento en la capacidad de refrigeración RC la posibilidad de ajustar o “sintonizar” la temperatura de la transformación en ese rango de temperatura. Por otro lado, es necesario comprender los factores que determinan la transformación martensítica de estos materiales y su relación con el EMC.

La presente tesis está dirigida al estudio de la transformación martensítica y el efecto magnetocalórico de dos sistemas de aleaciones obtenidos en forma de cinta por enfriamiento ultrarrápido empleando la técnica de temple rotatorio (en inglés, “melt spinning”): $Mn_{1-x}Cr_xCoGe$ con $x= 0.04$ y 0.11 , y $MnNiGe_{1.05}$. En el primer caso se ha observado en aleaciones en bulto que la transición martensítica viene acompañada de un cambio brusco en la magnetización lo cual es condición necesaria para conseguir elevado efecto magnetocalórico [12,13], mientras que

para el sistema ternario Ni-Mn-Ge la situación es similar cuando se adiciona un cuarto elemento como Co o Fe [24,25,26]. Por lo tanto, en ambos sistemas se ha conseguido acople de la transición magnética y estructural entre una fase martensita con estructura ortorrómbica del tipo TiNiSi y una fase austenita paramagnética con estructura hexagonal de tipo Ni₂In, respectivamente [12,13,27,28].

Como se mencionó anteriormente, los resultados publicados hasta el momento sobre la transformación estructural y el EMC para las aleaciones Mn_{1-x}Cr_xCoGe (x = 0.04, 0.11) y MnNiGe_{1.05} corresponden a estudios realizados sobre muestras en bulto [12,13,24]. En este caso se necesitan tiempos largos de homogeneización (típicamente de uno a cinco días) para que la fase hexagonal se transforme martensíticamente en ortorrómbica [12,13,16,26,29]. Esto es una clara desventaja desde el punto de vista práctico si el objetivo es su aplicación tecnológica. Sin embargo, según se ha demostrado [14,30,31,32], la fabricación de estos materiales por solidificación ultrarrápida mediante la técnica de temple rotatorio ó “melt-spinning” permite reducir drásticamente los tiempos de homogeneización de la aleación en ambos sistemas. Existen relativamente pocos trabajos sobre la síntesis y caracterización de estos sistemas obtenidos en forma de cinta por solidificación rápida [14,30,31,32]. Esta es una técnica simple y de producción continua y masiva, que es ampliamente empleada a escala industrial. Por estas razones, en el presente trabajo se sintetizan y estudian cintas de composición Mn_{1-x}Cr_xCoGe con x=0.04 y 0.11, y MnNiGe_{1.05} por esta técnica.

Los objetivos generales de la presente tesis son los siguientes:

1. Desarrollar un programa ejecutable que, a partir de la ecuación de Maxwell y tomando como datos un conjunto de isotermas de magnetización medidas experimentalmente, obtenga la curva $\Delta S_M(T)$ y determine varios parámetros magnetocalóricos derivados de la misma tales como su valor máximo $|\Delta S_M^{\max}|$, la capacidad de refrigeración RC , y el rango de temperatura de trabajo δT_{FWHM} dado por el semi-ancho de la curva $\Delta S_M(T)$ (que define dos temperaturas una fría, que se denota por T_{cold} y otra caliente, T_{hot} ; por lo

que $\delta T_{FWHM} = T_{hot} - T_{cold}$). El mismo deberá presentar los datos de las curvas calculadas de modo que puedan ser graficadas con uno de los programas más utilizados en la comunidad científica como es el Microcal Origin®.

2. Colaborar en la construcción de un equipo de laboratorio para la medición directa de la curva $\Delta T_{ad}(T)$ basado en un sistema de extracción y empleando un sensor de temperatura tipo CERNOX®, así como desarrollar una interfaz en LabView para la adquisición de datos de temperatura y el control del movimiento de la muestra. La experiencia que se adquiera sentará las bases para la implementación de un sistema similar en el futuro cercano en el IPICyT.
3. Sintetizar por primera vez cintas de aleaciones $Mn_{1-x}Cr_xCoGe$ con $x=0.04$ y 0.11 , y $MnNiGe_{1.05}$ por enfriamiento ultrarrápido empleando la técnica de temple rotatorio y caracterizar su EMC mediante la determinación de la curva de variación de entropía total $\Delta S_T(T)$ asociada a la reducción de la magnetización con respecto a la temperatura que produce la transformación magnetoestructural martensítica.

La presente tesis se divide en cinco secciones, ó capítulos, las cuales se describen brevemente a continuación:

Capítulo 1.- Se describe el efecto magnetocalórico así como el procedimiento para medirlo a partir de la curva de variación de entropía en función de la temperatura $\Delta S(T)$ obtenida mediante la ecuación de Maxwell a partir de la medición de un conjunto de isothermas de magnetización. Se define la capacidad de refrigeración RC y se describen los tres criterios que se emplean para su determinación a partir de la curva de variación de entropía magnética en función de la temperatura $\Delta S(T)$ de un material cualquiera (que se refieren como $RC-1$, $RC-2$, y $RC-3$). También se describe el programa realizado por el autor para la obtención de la curva $\Delta S(T)$ y la determinación, a partir de ésta, de varios parámetro magnetocalóricos que caracterizan al material. Al final del capítulo se detalla la forma en que se construyó, en la Universidad del País Vasco, un

prototipo de sistema para la medición directa de la variación de temperatura en condiciones adiabáticas $\Delta T_{ad}(T)$ de un material magnético al ser sometido a una variación de campo aplicado $\mu_0\Delta H$; se presentan los resultado preliminares obtenidos.

Capítulo 2.- En este capítulo se describen brevemente las técnicas experimentales utilizadas para la obtención y caracterización de las aleaciones. Para la preparación se utilizaron las técnicas de fusión en horno de arco eléctrico y de temple rotatorio ó “melt spinning”; en ambos casos los equipos utilizados permiten trabajar en condiciones de atmósfera controlada de argón de alta pureza. Para la caracterización se utilizó la difracción de rayos X para identificar la estructura cristalina de las fases presentes en las cintas estudiadas, antes y después de un tratamiento térmico. Estos análisis se hicieron también a diferentes temperaturas como parte del estudio que se hizo sobre la transformación martensítica. Los difractogramas fueron analizados y ajustados mediante el programa Fullprof Suite [33]. Se utilizó la microscopía electrónica de barrido para obtener imágenes de la microestructura de las cintas; mediante este mismo instrumento, pero con la herramienta de Espectroscopía Dispersiva de Electrones (en inglés Energy Dispersive Spectroscopy, que se denota por las siglas EDS), se determinó la composición química elemental y la homogeneidad composicional de las muestras. Se describe también la técnica de calorimetría diferencial de barrido que nos permitió determinar las temperaturas a las que inicia y termina la transformación de fase de primer orden martensítica. Por último, se describe la magnetometría vibracional. Mediante la misma se hicieron las mediciones de magnetización con respecto a la temperatura $M(T)$ ó el campo magnético $M(\mu_0H)$.

Capítulo 3.- Primero, se realiza una revisión bibliográfica acerca de las propiedades estructurales, magnéticas y magnetocalóricas de las aleaciones derivadas del sistema ternario MnCoGe y el efecto que tiene la adición de un cuarto elemento. En este capítulo se presenta el estudio realizado por nosotros sobre las propiedades magnetocalóricas asociadas a la transformación magnetoestructural acoplada en cintas $Mn_{1-x}Cr_xCoGe$ con $x= 0.04$ y 0.11 . Este

estudio comprende análisis por microscopia electrónica de barrido y EDS, difracción de rayos X, calorimetría diferencial de barrido y mediciones de magnetización para las cintas de estas aleaciones tanto recién solidificadas como después de un tratamiento térmico a diferentes temperaturas. Se reportan las curvas de variación de entropía magnética en función de la temperatura, la capacidad de refrigeración y el rango de temperatura de trabajo.

Capítulo 4.- Primero, se realiza una investigación bibliográfica sobre las propiedades estructurales, magnéticas y magnetocalóricas de aleaciones en bulto derivadas del sistema MnNiGe, incluido algunas no estequiométricas. A seguidas, se presentan los resultados del estudio hecho para la aleación MnNiGe_{1.05} obtenida en forma de cinta por solidificación rápida. Las técnicas de análisis utilizadas fueron microscopia electrónica de barrido y EDS, difracción de rayos X en función de la temperatura y magnetometría vibracional (para la determinación de las curvas $M(T)$ y las isothermas de magnetización para determinar las curvas $\Delta S(T)$ antes y después del tratamiento térmico.

Conclusiones.- Por último, se dan las conclusiones generales de la tesis.

Referencias Bibliográficas.

- [1] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, *The magnetocaloric effect and its applications*, Bristol: IOP Publishing (2003).
- [2] A. Smith, *Eur. Phys.* **38**, 507 (2013).
- [3] K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky, and A. O. Tsokol, *Reports Prog. Phys.* **68**, 1479, (2005).
- [4] Manh-Huong Phan, and Seong-Cho Yu, *J. Magn. Magn. Mater.* **308**, 325 (2007).
- [5] T. Hashimoto, T. Numasawa, M. Shino, and T. Okada, *Cryogenics* **21**, 647 (1981).
- [6] G. V. Brown, *J. Appl. Phys.* **47**, 3673, (1976).
- [7] Mohammadreza Ghahremani, Hailemichael M. Seyoum, Hatem ElBidweihy, Edward Della Torre, and Lawrence H. Bennett, *AIP Advances* **2**, 032149 (2012).
- [8] K. A Gschneidner, and V. K. Pecharsky, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 387 (2000).
- [9] K. Koyama, K. Watanabe, T. Kanomata, R. Kainuma, K. Oikawa, and K. Ishida, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 132505 (2006).
- [10] W. Ito, Y. Imano, R. Kainuma, Y. Sutou, K. Oikawa, and K. Ishida. *Mater. Trans.* **38**, 759 (2007).
- [11] Antoni Planes, Lluís Mañosa and Mehmet Acet, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 233201 (2009).
- [12] N. T. Trung, L. Zhang, L. Caron, K. H. J. Buschow, and E. Brück, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 172504 (2010).

- [13] N. T. Trung, V. Biharie, L. Zhang, L. Caron, K. H. J. Buschow, and E. Brück, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 162507 (2010).
- [14] Gerardo Daniel-Pérez, J. L. Sánchez Llamazares, A. Quintana-Nedelcos, P. Álvarez-Alonso, R. Varga, and V. Chernenko, *J. Appl. Phys.* **115**, 17A920 (2014).
- [15] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, and A. Planes, *Nature Mater.* **4**, 450 (2005).
- [16] I. Titov, M. Acet, M. Farle, D. González-Alonso, L. Mañosa, A. Planes, and T. Krenke, *J. Appl. Phys.* **112**, 073914 (2012).
- [17] K. Koyama, H. Okada, K. Watanabe, T. Kanomata, R. Kainuma, W. Ito, K. Oikawa, and K. Ishida, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 182510 (2006).
- [18] S. Jeong, K. Inoue, S. Inoue, K. Koterazawa, M. Taya, and K. Inoue, *Mater. Sci. Eng. A* **359**, 253 (2003).
- [19] J. L. Sánchez Llamazares, B. Hernando, J. J. Suñol, C. García, and C. A. Ross. *J. Appl. Phys.* **107**, 09A956 (2010).
- [20] V. Franco, J. S. Blázquez, B. Ingale, and a. Conde, *Annu. Rev. Mater. Res.* **42**, 305 (2012).
- [21] Tapas Samanta, Igor Dubenko, Abdiel Quetz, Shane Stadler, and Naushad Ali. *J. Magn. Magn. Mater.* **330**, 88 (2013).
- [22] C. F. Sánchez-Valdés, J. L. Sánchez Llamazares, H. Flores-Zúñiga, D. Ríos Jara, P. Alvarez-Alonso, and P. Gorria, *Scr. Mater.* **69**, 211 (2013).
- [23] T. Samanta, I. Dubenko, A. Quetz, S. Stadler, and N. Ali, *J. Appl. Phys.* **113**, 17A922 (2013).
- [24] Chengliang Zhang, Dunhui Wang, Qingqi Cao, Shengcan Ma, Haicheng Xuan, and Youwei Du, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 205003 (2010).
- [25] E.K. Liu, H.G. Zhang, G.Z. Xu, X.M. Zhang, R.S. Ma, W.H. Wang, J.L. Chen, H.W. Wang, J.L. Chen, H.W. Zhang, G.H. Wu, L. Feng, X.X. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 122405 (2013).
- [26] Enke Liu, Wenhong Wang, Lin Feng, Wei Zhu, Guijiang Li, Jinglan Chen, Hongwei Zhang, et al. *Nature Commun.* **3**, 873 (2012).
- [27] Tapas Samanta, Igor Dubenko, Abdiel Quetz, Samuel Temple, Shane Stadler, and Naushad Ali. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 052404 (2012).
- [28] K. P. Skokov, V. V. Khovaylo, K.-H. Müller, J. D. Moore, J. Liu, and O. Gutfleisch. *J. Appl. Phys.* **111**, 07A910 (2012).
- [29] P. Shamba, J. L. Wang, J. C. Debnath, S. J. Kennedy, R. Zeng, M. F. M. Din, F. Hong, Z. X. Cheng, A. J. Studer, and S. X. Dou, *J. Phys. Cond. Matter* **25**, 056001 (2013).
- [30] C. F. Sánchez-Valdés, J. L. Sánchez Llamazares, H. Flores-Zúñiga, D. Ríos Jara, P. Alvarez-Alonso, and P. Gorria, *Scr. Mater.* **69**, 211 (2013).
- [31] B. Hernando, J. L. Sánchez Llamazares, J. D. Santos, M. L. Sánchez, L. Escoda, J.J. Suñol, R. Varga, C. García, and J. González, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 763 (2009).
- [32] J. L. Sánchez Llamazares, C. García, B. Hernando, V. M. Prida, D. Baldomir, D. Serantes, and J. González, *Appl. Phys. A* **103**, 1125 (2010).
- [33] J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B*, **192**, 55 (1993).

CAPÍTULO 1. EFECTO MAGNETOCALÓRICO.

1.1 Introducción y objetivos del capítulo.

Los objetivos y el contenido de este capítulo son los siguientes:

(a) Describir el efecto magnetocalórico (EMC) en materiales ferromagnéticos así como el procedimiento para medirlo mediante curva de variación de entropía en función de la temperatura $\Delta S(T)$. Esta última se determinará a partir de la relación termodinámica de Maxwell usando como datos de partida un conjunto de isothermas de magnetización medidas en un intervalo de temperatura convenientemente escogido en torno a la transición magnética [que se denotará como $\Delta S_M(T)$] o magnetoestructural acoplada [que se denotará como $\Delta S_T(T)$].

(b) Describir el funcionamiento del programa desarrollado en Matlab®, que posee un lenguaje propio de programación llamado lenguaje M, para el cálculo de las propiedades magnetocalóricas de un material mediante la utilización de la relación de Maxwell. El mismo toma como datos las isothermas de magnetización $M(\mu_0 H)$. El código fuente del programa se reporta en el **ANEXO I** de la tesis.

(c) Describir el sistema de extracción para la medición directa de la curva de variación de temperatura adiabática en función de la temperatura $\Delta T_{ad}(T)$ que emplea un sensor de temperatura tipo CERNOX®, y una interfaz desarrollada en LabView®. Se reporta la interfaz gráfica desarrollada para la adquisición de datos de temperatura y el sistema mediante el cual se inserta y extrae la muestra de la región de campo magnético.

1.2 Introducción al efecto magnetocalórico. Efecto magnetocalórico asociado a transiciones de segundo y primer orden.

El efecto magnetocalórico (MCE) se puede medir de dos formas diferentes dependiendo de cómo magnetizamos la muestra [1]. Si la magnetizamos de forma adiabática, es decir, sin que intercambie calor con el medio, se produce un aumento en la temperatura del material en condiciones adiabáticas que se suele denotar como ΔT_{ad} . Por el contrario, si lo que hacemos es magnetizar el material de manera que se mantiene constante la temperatura tenemos una variación de la entropía ΔS asociada al orden magnético que es lo que llamamos variación de entropía magnética ΔS_M . La [Figura 1.1](#) muestra cómo varía la entropía total ΔS_T de un sólido ferromagnético con la temperatura. La misma puede expresarse como:

$$\Delta S_T(T, \mu_0 H) = \Delta S_M(T, \mu_0 H) + \Delta S_L(T, \mu_0 H) + \Delta S_E(T, \mu_0 H) \quad \text{Ecuación 1.1}$$

donde:

$\Delta S_T(T, \mu_0 H)$ - Cambio de entropía total.

$\Delta S_M(T, \mu_0 H)$ - Cambio de entropía debido al cambio del orden magnético, o magnetización, cuando se aplica un campo magnético.

$\Delta S_L(T, \mu_0 H)$ - Cambio de entropía de la red cristalina.

$\Delta S_E(T, \mu_0 H)$ - Cambio de entropía asociada al movimiento de los electrones. Esta última es despreciable en comparación con ΔS_L y ΔS_M .

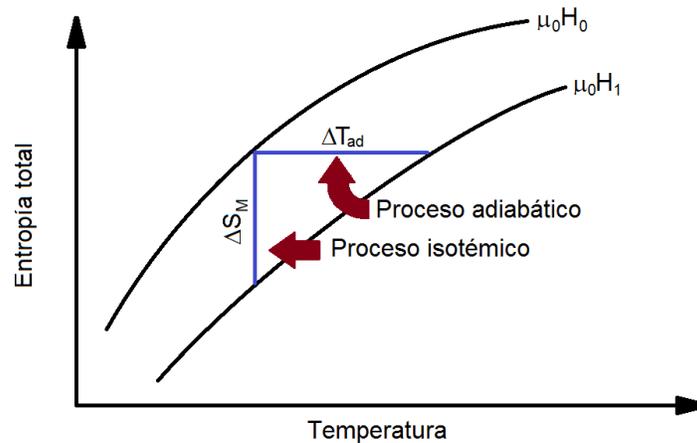


Figura 1.1 Entropía total ΔS_T en función de la temperatura para valores de campo magnético $\mu_0 H_0$ y $\mu_0 H_1$. En la figura se representa la variación de temperatura adiabática ΔT_{ad} y la variación de la entropía magnética ΔS_M entre los estados $\mu_0 H_0$ y $\mu_0 H_1$ para el proceso adiabático e isotérmico, respectivamente [2].

Las flechas horizontal y vertical de la Figura 1.1 indican los procesos adiabático e isotérmico antes mencionados.

Este efecto tiene un máximo cuando alcanzamos la temperatura de transición del estado magnéticamente ordenado al estado desordenado, que en el caso de los materiales ferromagnéticos se corresponde con la temperatura de Curie T_C .

El EMC fue descubierto en 1917 por Pierre Weiss [3], aún cuando, en los últimos 15 años, se le ha atribuido erróneamente al físico alemán Wallburg en 1881 [4]. Algunos años más tarde, Debye [3] y Giaque [5], prácticamente a la vez pero de forma independiente, mostraron que el mismo se podía utilizar para obtener temperaturas ultrabajas utilizando la sal paramagnética de gadolinio $GdSO_4 \cdot 8H_2O$. Diez años más tarde, en 1933, Giaque y MacDougall [6] desarrollaron un sistema experimental en el que utilizando este efecto consiguieron disminuir la temperatura de un sistema criogénico desde 3.4 K hasta 250 mK.

En el año 1976 Brown [7] reporta el primer refrigerador magnético que opera en el rango de temperatura ambiente usando gadolinio como refrigerante magnético ya que este tiene una temperatura de Curie de 293 K. En el mismo utilizó un electroimán superconductor que generaba un campo magnético de 7 T y consiguió una capacidad de refrigeración de 4 kJ/kg bajo condiciones isotérmicas y una variación de temperatura de 14 K bajo condiciones adiabáticas.

En 1997 V.K. Pecharsky y K.A. Gschneidner Jr. [8], desarrollan un refrigerador magnético a temperatura ambiente para la NASA, como parte de una colaboración entre los laboratorios “Astronautic Technology Center” y “Ames Laboratory”. El material magnetocalórico fue también gadolinio metálico y la variación de campo magnético fue de 5 T. Este refrigerador excedió los 500 W lo que resulta seis veces más eficiente que cualquier refrigerador de ciclo de gas. Con esto quedó demostrado que la refrigeración magnética puede ser una buena opción para la refrigeración comercial. Esta presenta las ventajas de que no vierte elementos contaminantes a la atmósfera y es de menor consumo energético.

El descubrimiento en 1997, también por parte de V.K. Pecharsky y K.A. Gschneidner Jr., del efecto magnetocalórico gigante (EMCG) en el compuesto intermetálico $Gd_5Si_2Ge_2$ [9], fue el otro hito importante que impulsó el desarrollo de la refrigeración magnética a temperatura ambiente. Ambos resultados sirvieron como detonante para el desarrollo de investigaciones en este campo en todo el mundo lo cual dio lugar a un crecimiento exponencial del número de publicaciones por año en este tema [10].

Hay dos expresiones matemáticas que permiten determinar el EMC [1]. Por un lado, la variación entropía magnética se puede obtener a partir de la relación de Maxwell de la termodinámica cuya expresión integral es la siguiente:

$$\Delta S_M(T) = \mu_0 \int_0^{\mu_0 H_{max}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{\mu_0 H} dH \quad \text{Ecuación 1.2}$$

Nótese que ΔS_M es proporcional a la derivada de la magnetización con respecto a la temperatura ($\partial M/\partial T$). Es decir, mientras más brusco sea el cambio de magnetización con respecto a la temperatura mayor será la variación de entropía. Por otro lado, es importante también tener en cuenta que mientras mayor sea la variación de campo magnético ($\mu_0 \Delta H$), mayor será el efecto.

La otra expresión es la que permite obtener ΔT_{ad} a partir de la medición de la capacidad calorífica en función del campo magnético,

$$\Delta T_{ad}(T, \mu_0 H) = -\mu_0 \int_0^H \frac{T}{C_{P, \mu_0 H}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{\mu_0 H} dH \quad \text{Ecuación 1.3}$$

Sin embargo, en muchos laboratorios no se dispone del equipamiento necesario para la determinación de $C_p(T, \mu_0 H)$, lo que hace que el EMC de un material sea principalmente evaluado a partir de la curva $\Delta S_M(T)$ obtenida a partir de la relación de Maxwell. La variación de la temperatura de un material magnético en condiciones adiabáticas ΔT_{ad} , se puede determinar directamente poniendo un termopar u otro sensor de temperatura en contacto íntimo con la muestra, variando bruscamente el campo magnético y midiendo directamente como varía la temperatura del material (un sistema de este tipo se describe en la sección 1.5).

Si bien el efecto magnetocalórico es mayor mientras mayor sea la variación de campo magnético aplicado $\mu_0 \Delta H$, los sistemas de magnetización que se han desarrollado basados en imanes permanentes para los refrigeradores magnéticos tienen como límite un campo magnético de hasta 2 T [10].

Para que un material tenga una elevada variación de la magnetización ΔM con respecto a la temperatura éste debe pasar de un estado ordenado a un estado desordenado de manera abrupta, es decir en un intervalo estrecho de temperatura, así como poseer una alta magnetización de saturación. Esto último es característico de los compuestos que poseen elementos de las tierras raras ya que los iones de estos elementos suelen tener

un elevado momento magnético [1]. Por su parte, transiciones abruptas de la magnetización se consiguen en materiales que presentan ferromagnetismo y transitan mediante una transición estructural de primer orden a una fase paramagnética [11].

En la práctica la integral que aparece como Ecuación 1.2 se reduce a la siguiente sumatoria:

$$\Delta S_M(T, \mu_o \Delta H) = \mu_o \sum_i \left[\frac{(M_{m+1} - M_m) \mu_o H_i}{T_{m+1} - T_m} \right] \Delta H_i \quad \text{Ecuación 1.4}$$

La forma de campana que tiene la curva de la dependencia de la variación de la entropía magnética con la temperatura se muestra en la Figura 1.2 El valor máximo $|\Delta S_M^{\max}|$ de la variación de la entropía magnética ΔS_M se obtiene a la temperatura de Curie T_C para el caso de la transición de segundo orden. En el caso de transiciones magnetoestructurales acopladas el valor máximo de la curva $\Delta S_T(T)$ (i.e., $|\Delta S_T^{\max}|$) suele localizarse a la temperatura en que aparece el máximo de la variación de la magnetización con respecto a la temperatura.

Otro parámetro que resulta importante evaluar en la caracterización de las propiedades magnetocalóricas de un material es su capacidad de refrigeración RC . Esta se define como la cantidad de calor que puede ser transferida por el mismo desde el foco frío hasta el foco caliente considerando un ciclo de refrigeración termodinámico ideal [1, 9, 12].

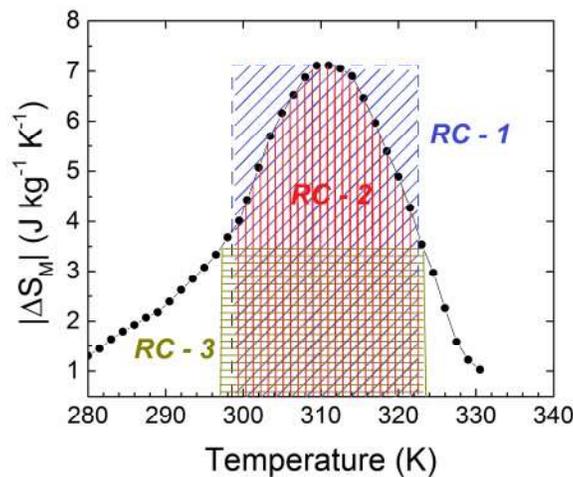


Figura 1.2 Curva de variación de entropía magnética con la temperatura $\Delta S_M(T)$, e ilustración de los tres criterios, $RC-1$, $RC-2$ y $RC-3$, mediante los cuales se suele estimar la capacidad de refrigeración. Los datos graficados corresponden a la muestra $Mn_{0.96}Cr_{0.04}CoGe$ con tratamiento térmico a 923 K durante 4 horas, la cual se estudia en el Capítulo 3.

Utilizando las temperaturas a las que el valor de $|\Delta S_M| = |\Delta S_M^{\max}|/2$ como las temperaturas de los foco caliente T_{hot} y frío T_{cold} , podemos definir el rango de temperaturas de trabajo del material, dado por $\delta T_{\text{FWHM}} = T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}}$ [9]. Hay tres formas diferentes de estimar la capacidad refrigerante del material que se ilustran en la Figura 1.2:

(a) $RC-1 = |\Delta S_M^{\max}| \cdot \delta T_{\text{FWHM}}$, que no es más que el área del rectángulo delimitado por $|\Delta S_M^{\max}|$ y el intervalo entre T_{hot} y T_{cold} [1, 9];

(b) $RC-2 = \int_{T_{\text{hot}}}^{T_{\text{cold}}} [\Delta S_M(T)]_{\Delta H} dT$ que no es más que el área bajo de la curva de $\Delta S_M(T)$ entre T_{hot} y T_{cold} [1, 9], y;

(c) $RC-3$, que según el criterio dado por Wood y Potter [12] es igual al área del rectángulo del mayor área que se puede inscribir debajo de la curva $\Delta S_M(T)$.

En efecto magnetocalórico gigante (GMCE) se ha reportado en materiales que presentan una transición magneto-estructural de fase acoplada de primer orden [11, 13, 14-18]. En algunos casos, el GMCE supera en un factor de tres al MCE reportado para materiales con transición de segundo orden. En este caso vamos a referir la variación de entropía como ΔS_T (variación total de entropía inducida por el campo magnético), ya que está relacionada a una transición de fase de primer orden que trae consigo un cambio brusco de la magnetización del material. De esta manera la distinguimos de ΔS_M que es como se denota la variación de entropía debida a transiciones de segundo orden. Como se ha enfatizado anteriormente, el GMCE se consigue cuando tenemos una transición magneto-estructural acoplada. En este sentido, Pecharsky y colaboradores propusieron que en los materiales con GMCE la variación total de entropía ΔS_T inducida por la acción del campo magnético es la suma de la variación de entropía magnética ΔS_M convencional asociada a la transición de segundo orden de una de las fases cristalográficas y la diferencia de entropía estructural entre las dos fases cristalográficas ΔS_L [14, 18].

$$\Delta S_T = \Delta S_M + \Delta S_L \quad \text{Ecuación 1.5}$$

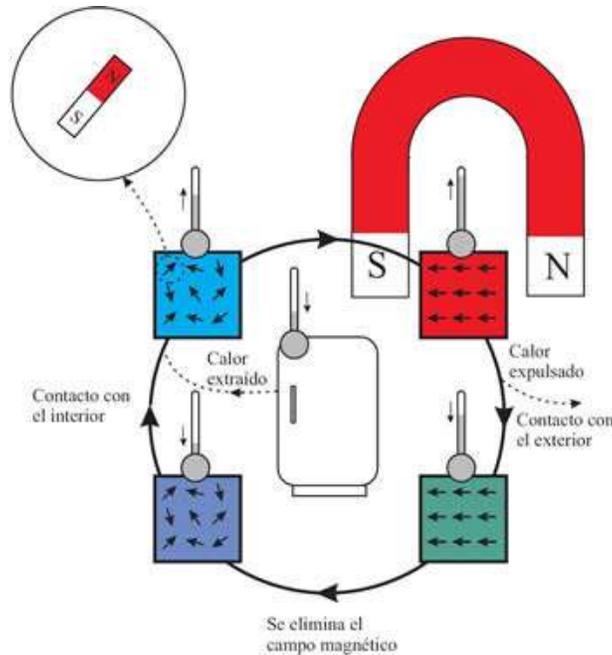
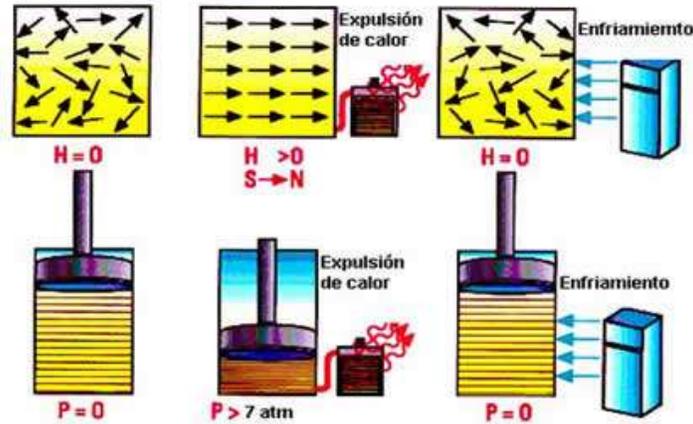


Figura 1.3 Representación esquemática del ciclo de refrigeración magnética.

Debido a que la aplicación principal de nuestros materiales es la refrigeración magnética a temperatura ambiente, en la Figura 1.3 se representa esquemáticamente el ciclo de refrigeración magnética. Es decir, cómo funciona un refrigerador basado en este fenómeno magneto-térmico [9]. Consideremos un material ferromagnético a temperatura ambiente en condiciones adiabáticas (en este caso $\Delta S_T = 0$). Si los momentos magnéticos están desorientados, o sea están orientados de forma arbitraria en todas direcciones del espacio, y se aplica un campo magnético $\mu_0 H$ éstos se alinean con el campo de forma tal que disminuye la entropía magnética del sistema ΔS_M y, por lo tanto, de acuerdo a la ecuación 1.1, aumenta la entropía de la red ΔS_L debido a lo cual aumenta la temperatura en una cantidad ΔT_{ad} . Si mantenemos el campo y ponemos este material magnético en contacto térmico con un fluido, o con el medio ambiente, la temperatura del material va a disminuir puesto que está por encima de la temperatura ambiente. Si por el contrario retiramos bruscamente el campo los momentos se desorientan, y por tanto ΔS_M debe aumentar disminuyendo así ΔS_L lo que conduce a una disminución de la temperatura. Si ahora lo ponemos en contacto térmico con el medio que queremos enfriar (representado en este caso por el interior del refrigerador), la temperatura del interior del refrigerador disminuirá. Si el ciclo es repetido varias veces el interior de la nevera se irá enfriando progresivamente. Este es el ciclo de refrigeración magnética.

En la [Figura 1.4](#) se compara el ciclo de refrigeración convencional con el magnético. Los procesos de compresión y descompresión para el primero tienen su analogía con la magnetización y desmagnetización del material magnético para el segundo.



[Figura 1.4](#) Comparación esquemática de las etapas del ciclo de refrigeración convencional y de refrigeración magnética.

Una ventaja importante que se ha señalado para los sistemas de refrigeración magnética con respecto a los convencionales es que son de construcción más simple, ya que no utilizan un compresor que vibra y emite ruidos [19]. Por lo tanto, su vida útil se afirma que será mayor y con menos necesidad de mantenimiento que los sistemas de refrigeración convencional.

Las principales aplicaciones de la refrigeración magnética serían en refrigeradores domésticos e industriales, aires acondicionados domésticos e industriales, para la industria automovilística y, a baja temperatura, para la licuefacción de gases como hidrógeno, nitrógeno y otros [2, 9].

1.3 Programa desarrollado para el cálculo de las propiedades magnetocalóricas.

El archivo de medición que contiene los datos de las isothermas de magnetización $M(\mu_0 H)$ que se miden en el PPMS es un archivo de texto que contiene tres columnas según se muestra en la [Figura 1.5](#). La primera columna es la temperatura a la que se efectúa la medición (en K), la segunda columna es el campo magnético aplicado a la muestra (que el equipo suele medirlo en Oe), y la tercera es la medición del momento magnético (que el equipo lo mide en emu). Tanto el campo como el momento magnético vienen dados en

unidades del sistema CGS. Como es de esperar, este archivo llega a tener miles de valores ya que, como regla, se mide un número grande de isothermas en la región en que ocurre la transición (típicamente se suelen medir entre 20 y 40 curvas). Una contribución importante de la presente tesis fue desarrollar un programa computacional en ambiente MATLAB® que, a partir de las isothermas de magnetización, determinara utilizando la ecuación de Maxwell la curva $\Delta S(T)$ [$\Delta S_M(T)$ o $\Delta S_T(T)$, según sea el carácter de la transición], y otros parámetros magnetocalóricos que caracterizan a un material tales como el valor máximo de la variación de entropía magnética $|\Delta S_M^{\max}|$ para una variación dada de campo magnético $\mu_0\Delta H$, los valores de temperatura a media altura con respecto a la curva $\Delta S(T)$, es decir, las temperaturas T_{cold} y T_{hot} que definen el semi-ancho de la curva, y las curvas de capacidad de refrigeración RC-1 y RC-2 en función de la variación de campo $\mu_0\Delta H$ [3,20,21].

Dos condiciones importantes que se nos pidieron fueron que el programa pueda ser ejecutado en cualquier computadora personal que no cuente con la plataforma MATLAB® y que su ambiente sea “amigable” para que pueda ser utilizado por cualquier persona que no esté familiarizada con la programación en sistemas numéricos.

Temperatura	Campo	Momento magnético
149.99297	11997.9585	1.26729
149.99182	12999.0335	1.27292
149.99184	13000.9809	1.27782
149.9945	14998.696	1.28193
149.99609	15999.367	1.28585
149.99512	16998.341	1.28898
149.99429	17999.081	1.29176
149.99281	18997.661	1.29467
149.99422	19998.056	1.29705
149.99402	20997.195	1.29949
149.99623	21999.807	1.30143
149.99556	22998.138	1.30346
149.99342	23998.5345	1.30541
149.99467	24998.4095	1.30727
149.99462	25999.118	1.30882
149.9948	26998.9575	1.31034
149.99586	27998.046	1.31205
149.99664	28998.749	1.31345
149.99661	30000.824	1.31499
149.99848	32501.681	1.31816
149.99752	35001.5215	1.32129
149.99763	37497.9235	1.32422
149.99751	39999.785	1.32673
150.0013	42498.4295	1.3293
149.99918	44999.225	1.33179
150.00137	47498.902	1.33385
150.00216	49998.6795	1.33616
155.08595	0.076	0.00472
155.06853	249.801	0.0993
155.05396	499.8935	0.19455
155.04374	749.8635	0.28519
155.03085	999.8865	0.37027
155.02411	1249.941	0.4494
155.01788	1499.891	0.52314
155.01184	1749.893	0.59212
155.01167	1999.891	0.65629
155.00743	2249.9285	0.71587
155.00538	2499.947	0.77071
155.00579	2749.797	0.82117
155.00463	2999.9145	0.86738
155.00394	3249.9355	0.90925
155.00238	3499.875	0.94727
155.00213	3749.7665	0.98152
155.0014	3999.9	1.01182

Figura 1.5. Ejemplo de archivo de texto en 3 columnas con los datos de temperatura (en K), campo magnético (en Oe) y momento magnético (en emu) proporcionados por el magnetómetro del PPMS cuando se mide un conjunto de isothermas de magnetización para, a partir de ellas, caracterizar el EMC de un material mediante la curva $\Delta S_M(T)$.

Antes de ejecutar el programa es necesario verificar el archivo de datos que se mide experimentalmente ya que para que éste se ejecute correctamente en la columna de momento magnético no deben aparecer valores nulos y/o inexistentes (es decir, en blanco), de lo contrario no será capaz de ordenar los datos y por lo tanto tampoco podrá calcular la curva $\Delta S(T)$.

Teniendo en cuenta que el programa debe poder ser utilizado por personas sin conocimiento sobre programación en Matlab®, se implementó una interface gráfica llamada GUI® que posee el programa Matlab®. Otro aspecto importante es que las curvas que determina el programa se puedan transferir a otros programas para su graficación. En este caso, el programa que se consideró como referencia fue Microcal Origin®.

La [Figura 1.6](#) muestra la interface gráfica de presentación del programa desarrollado. De arriba abajo y de izquierda a derecha aparecen:

- (a) El botón para cargar el archivo (i.e., “*Abrir archivo*”);
- (b) El campo para introducir el valor de la masa de la muestra (en gramos o miligramos);
- (c) El botón de análisis de datos una vez introducidos (i.e., “*Analizar*”);
- (d) Un botón para mostrar la matriz de magnetización en función de la temperatura $M(T)$ para todos los valores de campo medidos (i.e. “*Momento*”);
- (e) Un botón para que el programa muestre las curvas de capacidad de refrigeración $RC-1$ y $RC-2$ en función de la variación de campo magnético aplicado (i.e., “*RCP 123*”);
- (f) Un botón para que el programa muestre la curva de variación de entropía magnética en función de la temperatura $\Delta S(T)$ (i.e., “*Entropía*”);
- (g) Un botón para transferir los datos (i.e. “*Transferir datos a Origin*”) y que sean graficados en el programa Origin®;
- (h) un botón para salir del programa (i.e., “*Salir*”), y;
- (i) un campo para mostrar los gráficos, que se muestra en blanco del lado derecho al iniciar el programa.

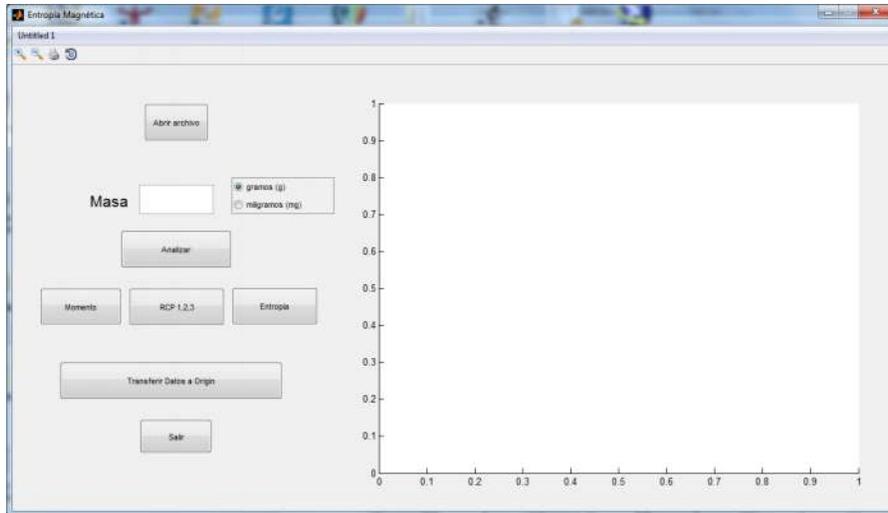


Figura 1.6. Interface gráfica o ventana de presentación del programa desarrollado en Matlab® donde se muestran los campos y botones para introducir los datos, análisis o procesamiento de los mismos, presentación (i.e. “Momento”, “RCP 123”, y “Entropía”), transferencia de los datos o resultados a Origin y salir del programa.

Cuando se acciona el botón de “Abrir archivo” se despliega una pantalla como la que se muestra en la Figura 1.7. De esta manera se podrá buscar y cargar el archivo que contiene las isotermas que procesará el programa. Este archivo debe tener formato *.txt ó *.dat, todo esto en modo completamente gráfico.

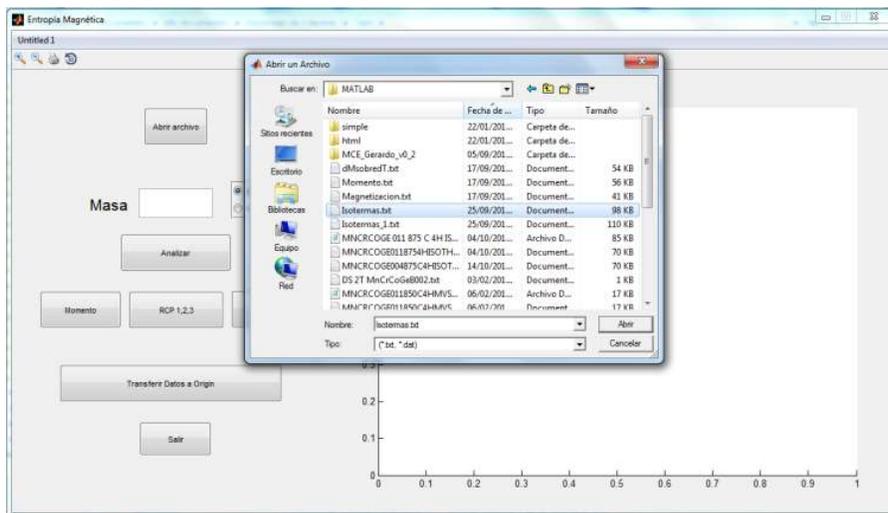
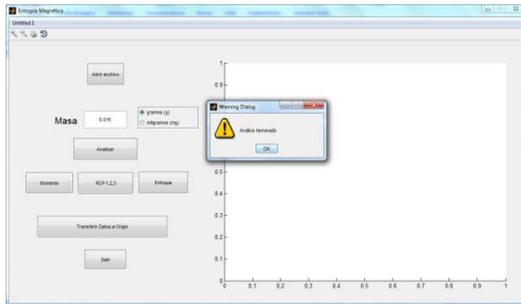


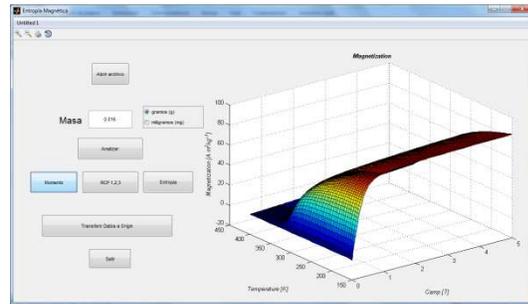
Figura 1.7. Despliegue de pantalla que muestra el programa desarrollado en Matlab® para seleccionar y cargar el archivo que contiene las isotermas de magnetización que se midieron mediante la opción de magnetometría vibracional en el PPMS (que en la ventana aparece con el nombre de “isotermas.txt”) y que se procesará con el programa desarrollado.

Una vez que se carga el archivo (Figura 1.7), se debe proporcionar como dato la masa de la muestra en gramos o miligramos. Con posterioridad, se acciona el botón “Analizar” para que el programa proceda a efectuar los cálculos.

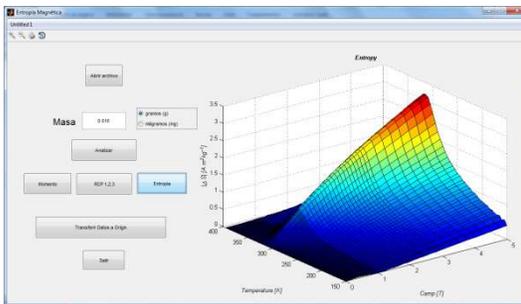
Cuando se concluye el cálculo, el programa despliega una ventana como la que se muestra en la Figura 1.8(a). En la misma nos informa que el procedimiento de cálculo ha terminado, con lo cual se pueden tener los gráficos en tres dimensiones de la matriz de magnetización en función del campo magnético y la temperatura [Figura 1.8(b)], de la variación de la entropía magnética en función del campo magnético y la temperatura [Figura 1.8(c)], y; de la capacidad de refrigeración, $RC-1$, $RC-2$, en función de la variación de campo magnético aplicado $\mu_0\Delta H$ [Figura 1.8(d)].



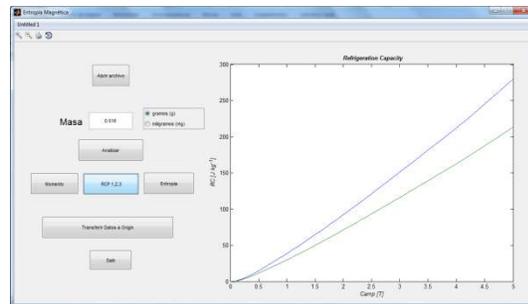
(a)



(b)



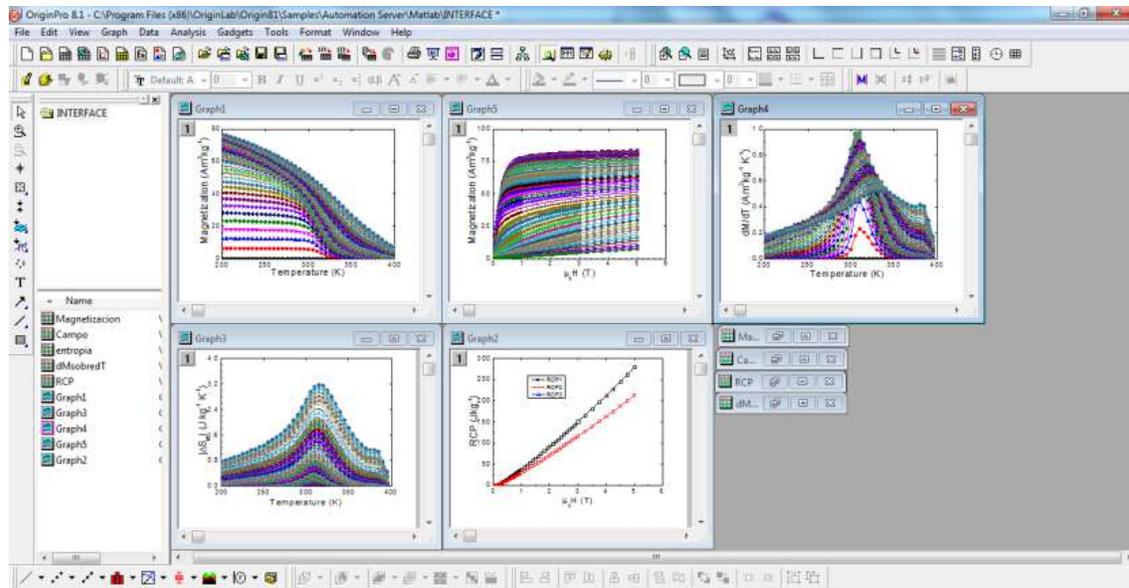
(c)



(d)

Figura 1.8 (a) Ventana que anuncia que el programa ha concluido el procesamiento de los datos; (b) gráfico de magnetización con respecto a la temperatura y el campo magnético aplicado; (c) variación de la entropía magnética con respecto a la temperatura y la variación de campo aplicado; (d) Capacidades de refrigeración del material, $RC-1$ y $RC-2$, en función de la variación de campo magnético aplicado $\mu_0\Delta H$.

Por último, si el usuario lo desea, puede también transferir los datos al programa Origin® con solo accionar el botón marcado para ese propósito. El resultado es el que se ilustra en la [Figura 1.9](#).



[Figura 1.9](#). Transferencia de resultados al programa Origin®. De izquierda a derecha y de arriba hacia abajo se muestran los gráficos de magnetización con respecto a temperatura (para todos los valores de campo medidos), isotermas de magnetización $M(\mu_0 H)$ medidas, curvas de la primera derivada de la magnetización con respecto a la temperatura (dM/dT vs T), curvas de variación de entropía magnética en función de la temperatura $\Delta S(T)$ para todos los valores de campo aplicado, y $RC-1$, $RC-2$ en función de $\mu_0 \Delta H$.

1.4 Desarrollo de un sistema para la medición directa de la variación de temperatura adiabática.

El dispositivo desarrollado se basa en el sistema de extracción desarrollado por B.R. Gopal y colaboradores en 1997 para la medición directa de la variación de temperatura adiabática usando un sensor tipo Cernox® [22]. Los detalles constructivos del mismo pueden ser consultados en esta referencia y el mismo fue montado sobre una plataforma PPMS modificada convenientemente.

La Universidad del País Vasco (UPV/EHU) contaba con un sistema preliminar de este tipo para la medición de la variación de temperatura adiabática que fue desarrollado por el Director de la presente tesis y el Dr. Pablo Álvarez Alonso. El mismo utiliza un sensor de temperatura tipo Cernox® modelo CX-SD 1080-HT (de la firma Lake Shore Cryotronics:

<http://www.lakeshore.com/Pages/Home.aspx>; rango de medición en temperatura: 20 - 420 K; error porcentual en la medición de la temperatura $\Delta T/T$ a 300 K y 8 T: 0.004 %) colocado sobre una base de cobre [según se muestra en la [Figura 1.10\(a\)](#)] y una conexión a un sistema de adquisición e interpretación de la señal enviada por el sensor que no es más que un lector digital de temperatura modelo 211 también de la firma Lake Shore Cryotronics (que se muestra en las [Figuras 1.10\(b\) y \(c\)](#)). Sus características son: (a) rango de medición en temperatura: 1.4 – 800 K; (b) sensibilidad ± 0.01 K). Este sistema no tenía programada la base de datos para interpretar la señal del sensor, ni cable de comunicación hacia una PC. Una de las condiciones para avanzar en la construcción de este equipo es que el sensor pudiera medir la variación de temperatura y coleccionar esos datos desde el programa LabView®. Para las pruebas se utilizó como fuente de campo magnético un electroimán de laboratorio.



[Figura 1.10](#) (a) Sensor tipo Cernox® sobre un soporte de cobre y conectado a cables que van dentro de un tubo de cuarzo; (b) sensor con el sistema de lectura de datos o lector digital de temperatura modelo 211 [que se muestra en detalle en (c)].

Una de las limitantes del sistema de la [Figura 1.10](#) era que la base, al ser de cobre, absorbía la variación de temperatura antes de que el sensor pudiera detectarla, por lo que se procedió a hacer una estructura similar pero en Nylon. La misma se diseñó mediante el programa Inventor® de Autodesk® y su vista en perspectiva se muestra [Figura 1.11](#). Los planos del diseño se muestran en las [Figuras 1.12\(a\) y \(b\)](#). A continuación se procedió a maquinarlo desde un torno y se muestra terminado en la [Figura 1.13](#).

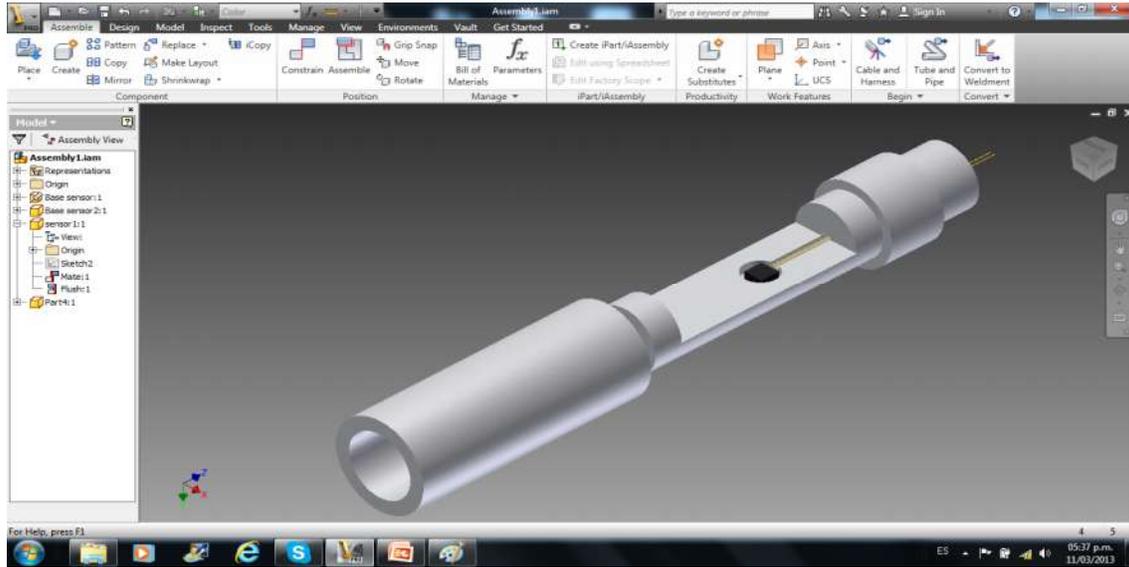


Figura 1.11 Portamuestras diseñado en Nylon mediante el programa Inventor® Autodesk® para el sensor tipo Cernox®. El mismo permitirá reducir la transferencia de calor de la muestra a evaluar y el sensor.

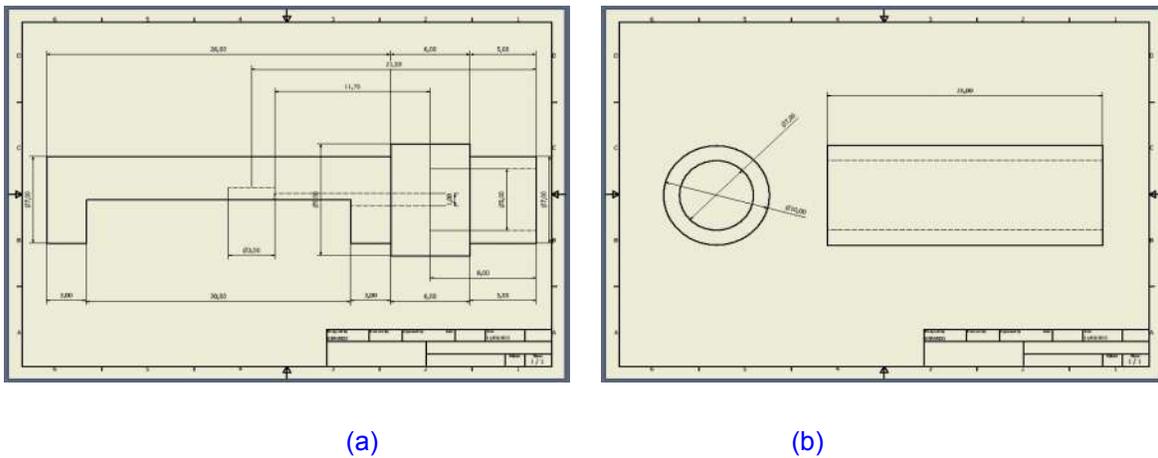


Figura 1.12 Planos de la vista en corte de las 2 piezas que forman el portamuestras diseñado para el sensor tipo Cernox®.

El portamuestras terminado, que se muestra en la Figura 1.13, sustituyó al que se había previamente diseñado en cobre.



[Figura 1.13](#) Portamuestras en Nylon terminado con el sensor tipo Cernox® instalado. El portamuestras está sujeto a un tubo plástico. En el borde superior izquierdo de la foto se encuentra la cubierta cilíndrica que permite aislar térmicamente el portamuestras. Justo debajo se observan unas pinzas de laboratorio sujetando una muestra de Gadolinio policristalino.

También se programó el lector digital de temperatura modelo 211 con la curva de calibración que proporciona el fabricante para el sensor Cernox®. Esto permitió obtener mediciones a temperatura ambiente (como ejemplo se muestra la [Figura 1.14](#)).



[Figura 1.14](#) Lector digital de temperatura de la firma Lake Shore Cryotronics modelo 211 que permite medir la señal de proveniente del sensor tipo Cernox®. Este instrumento permite transferir las lecturas de temperatura a un ordenador.

Cuando la transferencia de datos quedó establecida, se procedió a desarrollar una interfaz gráfica para la adquisición de los mismos en el software LabView® de National Instruments®. En este caso, lo que nos interesa es la lectura y almacenamiento de los datos entregados por el sensor de temperatura. Otra función independiente a integrar fue el control de tiempo del pistón neumático que introduce y retira de manera brusca el sensor y la muestra de la región entre los polos del electroimán que aplica el campo magnético. En la [Figura 1.15](#) se muestra un esquema en bloques del programa en ambiente LabView® para la adquisición de datos. La Interfaz gráfica o ventana de presentación del programa desarrollado se muestra en la [Figura 1.16](#).

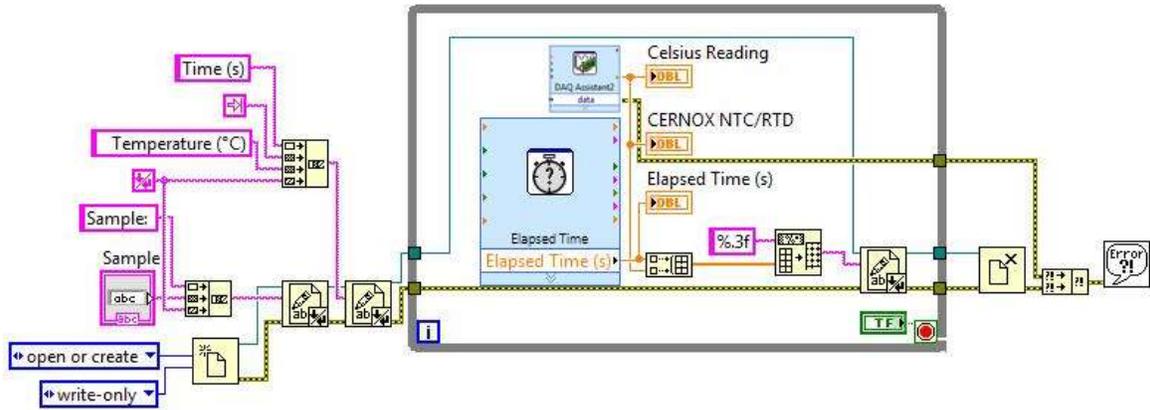


Figura 1.15 Esquema en bloque del programa desarrollado en ambiente LabView® para recibir y guardar los datos de temperatura enviados por el lector digital de temperatura modelo 211 del sensor tipo Cernox® a una computadora personal.

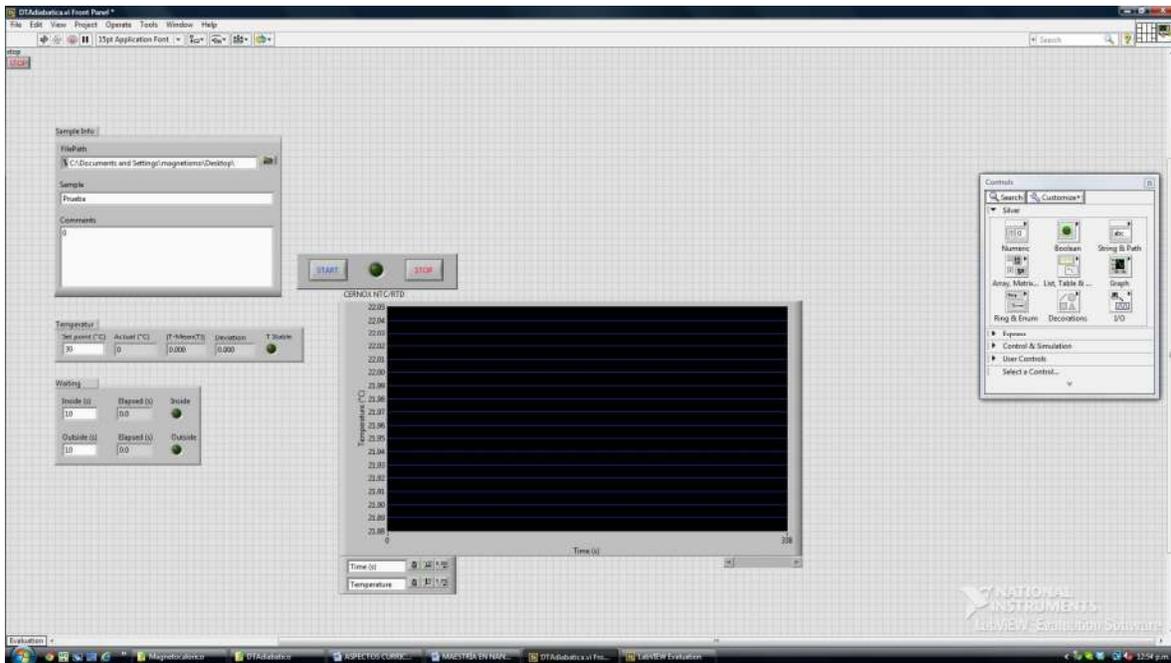
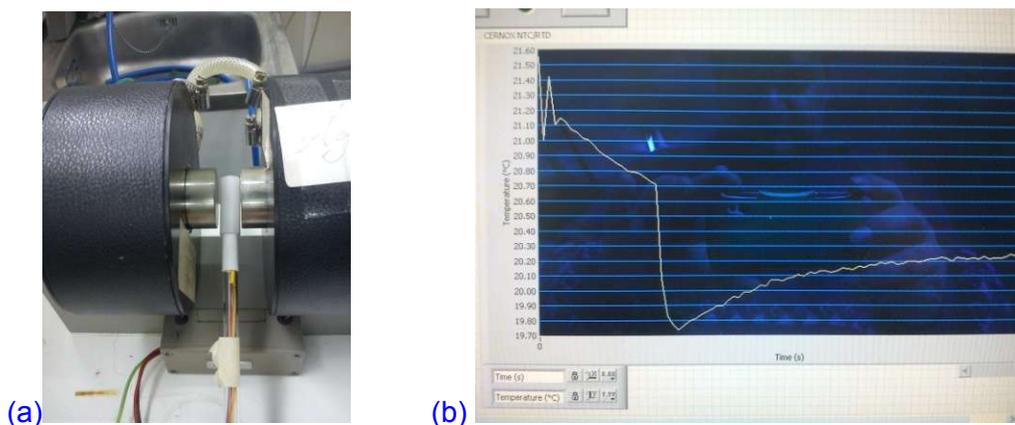


Figura 1.16 Interface gráfica o ventana de presentación del programa desarrollado en ambiente LabView® para recibir y guardar los datos de temperatura enviados por el lector digital de temperatura modelo 211 del sensor tipo Cernox®.

Sobre el sensor Cernox® se colocó una pieza de Gadolinio policristalino cilíndrica de diámetro 9 mm, 2.5 mm de altura y masa 1.25 g (que se observa sujetado por las pinzas en la [Figura 1.13](#)). Las primeras mediciones de prueba se hicieron de manera manual aplicando un campo de 0.5 T; la respuesta en variación de temperatura que se muestran en la [Figura 1.17](#).



[Figura 1.17](#) (a) Portamuestras con el sensor tipo Cernox® entre los polos del electroimán con que se hicieron las primeras medidas de manera manual con una muestra de Gd policristalino a un campo aplicado de 0.5 T. (b) Curva de temperatura en función del tiempo medida para una variación de campo de 0.5 T.

Teniendo en cuenta que, en principio, la medición debe ser adiabática, se procedió a aislar térmicamente al sensor Este se encapsuló en una ampolleta de cuarzo (según se muestra en la [Figura 1.18](#)), que se conecta a una bomba rotatoria de vacío que alcanza un vacío máximo de alrededor del orden de 10^{-3} Torr; esto garantiza que el intercambio de calor con el exterior sea lo más bajo posible.

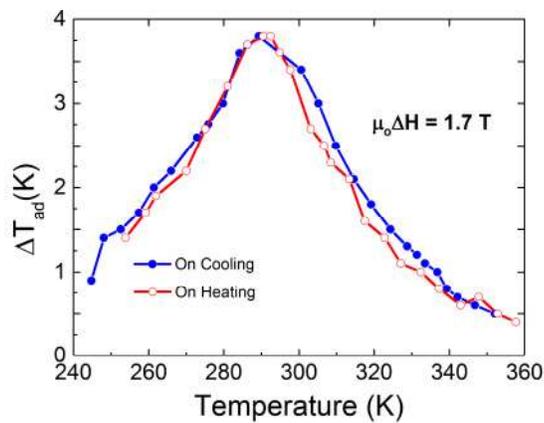


[Figura 1.18](#) Tubo de cuarzo sujeto y sellado para soportar un vacío de 10^{-3} torr.

Se colocó el sensor dentro del tubo de cuarzo y de manera manual se introdujo en un vaso de precipitados con líquido refrigerante, en este caso agua [Figura 1.19 (a)] Se colocaron hielos al vaso con el líquido refrigerante y una vez que se estabiliza la temperatura (medida por el sensor Cernox®) se hicieron mediciones cada 1 K desde 280 K hasta 303 K. Con la temperatura estable se procedió a introducir el tubo de cuarzo con el sensor entre los polos del electroimán que genera el campo (0.5 T). Los resultados se muestran en la Figura 1.19(b) (en círculos de color rojo), mientras que los círculos de color negro son las mediciones reportadas por Ghahremani y colaboradores para una muestra de Gd metálico policristalino de pureza 99.9% [20].



(a)



(b)

Figura 1.19. (a) Muestra de Gd policristalino en la apolleta de cuarzo dentro de un vaso de precipitados con agua como líquido refrigerante. (b) Comparación de la curva $\Delta T_{ad}(T)$ obtenida experimentalmente para una muestra de Gd metálico con (círculos de color rojo) contra lo reportado por Ghahremani y colaboradores [20] (círculos de color negro).

Tomando en consideración que los resultados obtenidos con nuestro sistema eran cercanos a los reportados en la bibliografía [20] se procedió a colocar el sistema en un electroimán con un campo variable que puede dar un campo máximo de 2 T (Figura 1.20). En el mismo tanto el área de trabajo como el campo es mayor que en el de la Figura 1.17 (a). En la Figura 1.20 (a) se observa el sensor dentro de la ampollita de cuarzo con la muestra de Gadolinio policristalino la zona de campo magnético uniforme del electroimán; mientras que en la Figura 1.20 (b) el sensor aparece fuera de la zona del campo.

Para realizar el recorrido de introducir y extraer en sensor dentro de la ampolleta de cuarzo se utilizó un pistón neumático marca SMC® serie C85 que se desplaza 10 cm cuando se le aplica una presión de 20 psi.

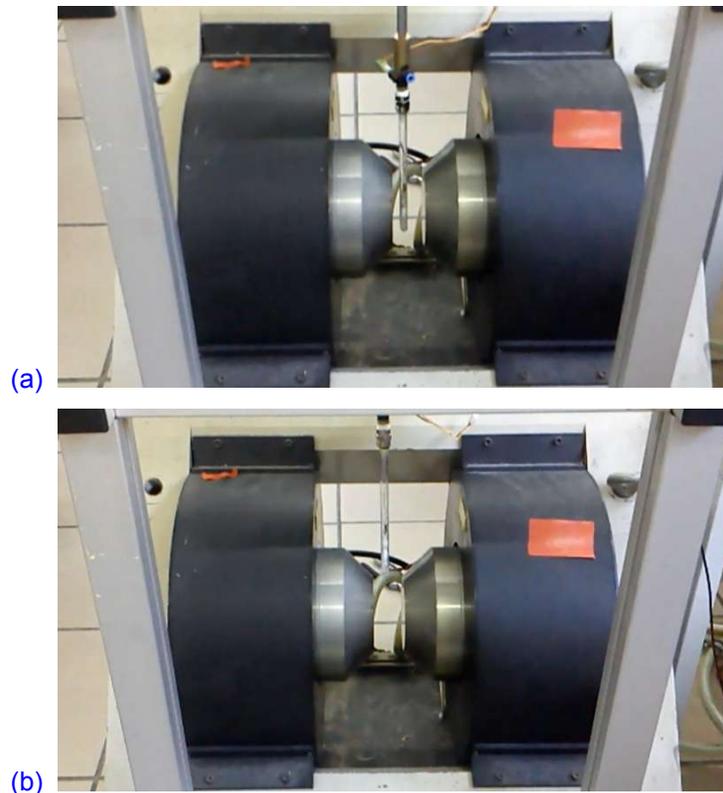


Figura 1.20 Sensor Cernox dentro de la ampolleta de cuarzo con la muestra de Gadolinio policristalino dentro (a) y fuera (b) de la zona de campo magnético uniforme del electroimán de 2 T.

En el propio software LabView® se desarrolló también una rutina para controlar el movimiento del pistón y un sistema de adquisición de datos para medir la temperatura de la muestra y observar su variación cuando se introduce o se extrae del campo magnético.

En la **Figura 1.21** se observa la señal que registra el sensor Cernox® para ciclos sucesivos de introducción y extracción de la muestra de Gd en un campo de 0.5 T. En la gráfica se pueden apreciar unos picos de autoinducción tanto en la entrada como en la salida, estas corrientes parásitas autoinducidas no pudieron ser eliminadas, sólo minimizadas.

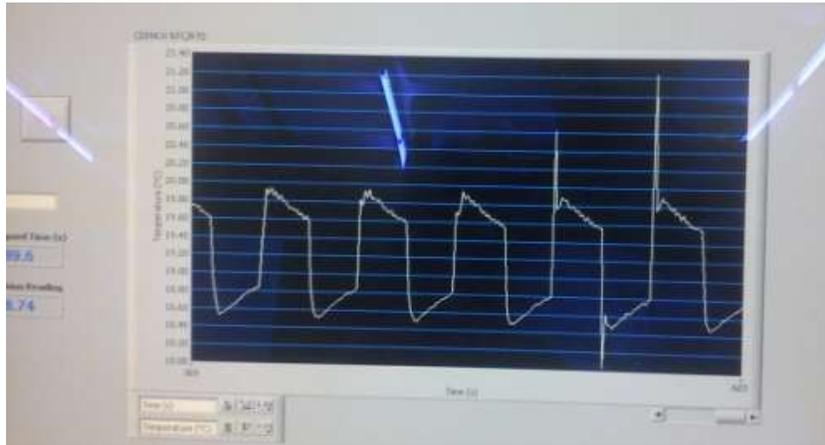


Figura 1.21 Gráfica de la señal que registra el sensor Cernox® para ciclos sucesivos de introducción y extracción de la muestra de Gd a temperatura ambiente entre los polos del electroimán para un campo magnético uniforme de 0.5 T.

Se hizo una prueba con en el electroimán de la Figura 1.20 haciendo ya uso del sistema de control para introducir y extraer la muestra de Gd por medio del pistón neumático (la duración de ambos procesos fue de 10 s). Los resultados obtenidos para una variación de campo de 0.45 T se muestran en la Figura 1.22(a). Como puede verse, éstos siguen la tendencia de la Figura 1.22(b) en régimen de enfriamiento (línea azul) según se ha reportado en [24].

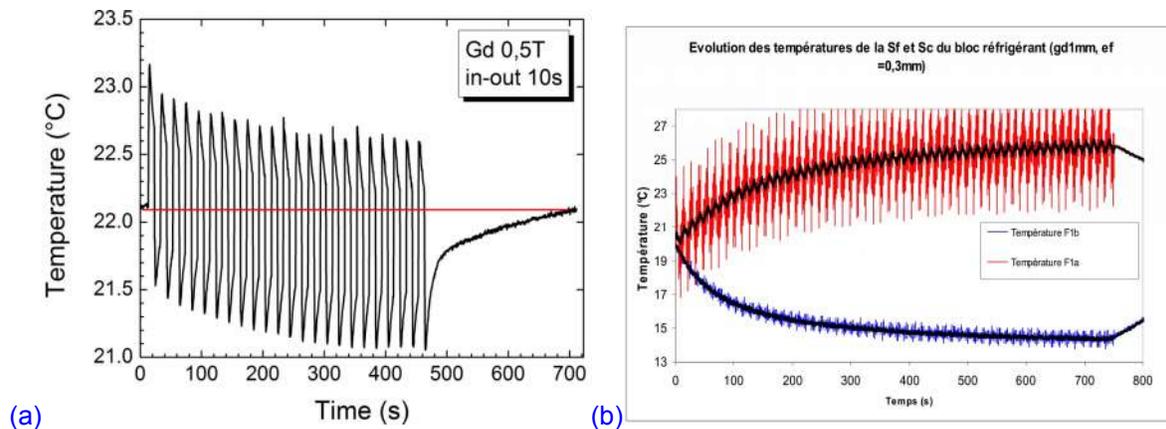


Figura 1.22 (a) Medición de la variación de la temperatura adiabática con respecto al tiempo para una muestra de Gadolinio policristalino a un campo de 0.45 T y tiempos de introducción y extracción de la muestra de 10 s. (b) Se observa esa misma tendencia en lo reportado en [24] en línea azul, la cual muestra una tendencia semejante en régimen de enfriamiento.

1.5 Conclusiones del capítulo.

En relación al trabajo desarrollado para elaborar un programa propio para el cálculo de las propiedades magnetocalóricas de un material y el desarrollo de un sistema para la medición de la variación de temperatura adiabática podemos concluir lo siguiente:

(a) Se desarrolló un programa en Matlab® con el lenguaje propio llamado “lenguaje M” para, a partir de las isotermas de magnetización, obtener la curva de variación de entropía en función de la temperatura $\Delta S(T)$. Este programa efectúa y reproduce los cálculos de forma satisfactoria proporcionando los mismos valores numéricos que obtiene el desarrollado previamente por el Dr. Pablo Álvarez Alonso [21]. Una mejora con respecto a este último es que permite transferir los datos y graficarlos directamente en el programa Microcal Origin®.

Una ventaja del programa es que puede ser ejecutado en cualquier ordenador personal con sistema operativo Windows® sin necesidad de instalar el programa Matlab®.

No obstante, se han observado algunas dificultades si el programa se instala en una computadora con un microprocesador con capacidad menor de 64 bits. Actualmente se trabaja para crear una versión que no presente este problema.

Por último, podemos avanzar que el programa está siendo exportado a otros sistemas operativos de cómputo y se tiene ya una versión funcional para LINUX y también se está desarrollando para el sistema OS-X para Apple®.

(b) Se trabajó en el desarrollo de un sistema para la medición de la variación de temperatura adiabática ΔT_{ad} . Este utiliza un sensor tipo Cernox® y para el mismo se desarrolló un sistema de adquisición de datos y control basado en LabView®.

Las pruebas efectuadas mostraron que el sistema funciona de manera similar a lo reportado por otros autores. El siguiente paso en su desarrollo es el de implementar algún dispositivo que permita mantener la temperatura constante en un determinado Intervalo de temperaturas, con énfasis en el de temperatura ambiente para poder medir la variación de temperatura adiabática ΔT_{ad} a diferentes temperaturas.

1.6 Referencias bibliográficas.

- [1] A. M. Tishin, Y.I. Spichkin *The Magnetocaloric Effect and Its Applications*, Bristol, IOP Publishing, (2003).
- [2] The magnetocaloric effect: <http://magnetocaloric.web.ua.pt/mce.html>.
- [3] Ross L. Spencer, Michael Ware and Brigham Young University, Introduction to MATLAB (2004-2011). Free download.
- [4] A. Smith, *Eur. Phys.* **38**, 507 (2013).
- [5] Vitalij K. Pecharsky, and Karl A. Gschneidner Jr. *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 44 (1999).
- [6] E. Warburg, *Annalen Der Physik* **249**, 141 (1881).
- [7] G. V. Brown, *J. Appl.Phys.*, **47**, 3673, (1976).
- [8] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 4494 (1997).
- [9] K. A Gschneidner, and V. K. Pecharsky. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 387 (2000).
- [10] Oliver Gutfleisch, Matthew A. Willard, Ekkes Brück, Christina H. Chen, S. G. Sankar, and J. Ping Liu. *Adv. Mater.* **23**, 821 (2011).
- [11] K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky, and A. O. Tsokol, *Reports Prog. Phys.* **68**, 1479, (2005).
- [12] M.E. Wood, and W.H. Potter, *Cryogenics* **25**, 667 (1985).
- [13] M. Bruno, Nickolaus, Cengiz Yegin, Ibrahim Karaman, Jing-Han Chen, Joseph H. Ross Jr., Jian Liu, and Jianguo Li, *Acta Mater.* **74**, 66 (2014).
- [14] K. A Gschneidner. Jr., Y. Mudryk, and V. K. Pecharsky, *Scr. Mater.* **67**, 572 (2012).
- [15] V. Franco, J.S. Blázquez, B. Ingale, and A. Conde. *Annu. Rev. Mater. Res.* **42**, 305 (2012).
- [16] Thorsten Krenke, Eyüp Duman, Mehmet Acet, Eberhard F. Wassermann, Xavier Moya, Lluís Mañosa, and Antoni Planes, *Nature Mater.* **4**, 450 (2005).
- [17] S. C. Ma, Y. X. Zheng, H. C. Xuan, L. J. Shen, Q. Q. Cao, D. H. Wang, Z. C. Zhong, and Y. W. Du, *J. Magn. Magn. Mater.* **324** 135 (2012).
- [18] V. K. Sharma, M. K. Chattopadhyay, Ravi Kumar, Tapas Ganguli, Pragya Tiwari, and S. B. Roy, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 496207 (2007).

- [19] B. F Yu, Q. Gao, B. Zhang, X. Z. Meng, and Z. Chen, *Int. J. Refrig.* **26**, 622 (2003).
- [20] Ghahremani, Mohammadreza, Hailemichael M. Seyoum, Hatem EIBidweihy, Edward Della Torre, and Lawrence H. Bennett, *AIP Advances* **2**, **3** (2012).
- [21] Pablo Álvarez Alonso, Magnetocaloric and magnetovolume effects in Fe-based alloys, Doctoral Thesis, Universidad de Oviedo, España, ISBN: 978-84-695-2262-2 (2011).
- [22] B. R. Gopal, R. Chahine, T. K. Bose, *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, 1818 (1997).
- [23] Shamba, Precious, Tuning phase transitions and magnetocaloric properties of novel materials for magnetic refrigeration, Doctor of Philosophy thesis, Institute for Superconducting and Electronic Materials, University of Wollongong, 2012. (<http://ro.uow.edu.au/theses/3823>)
- [24] H. Bouchekara, A. Kedous-Lebouc, C. Dupuis, and F. Allab. *Int. J. Refrig.* **31**,1224 (2008).

Capítulo 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES (de obtención de muestras y caracterización estructural, microestructural y magnética).

2.1 Introducción y objetivos del capítulo.

Este capítulo está destinado a describir brevemente los métodos con los que se obtuvieron las aleaciones que se estudiarán en los Capítulos 3 y 4, así como las técnicas experimentales utilizadas en su caracterización estructural, microestructural, térmica, y magnética. También se incluye una explicación breve sobre el funcionamiento de los instrumentos y equipamientos utilizados que fueron los siguientes: (a) horno de arco eléctrico con atmósfera controlada; (b) sistema de temple rotatorio o “melt spinner”; (c) difractómetro de rayos X de polvos; (d) microscopio electrónico de barrido (que suele ser identificado por las siglas SEM) y espectrómetro de dispersión de rayos X (que suele ser identificado por las siglas EDS); (e) calorímetro diferencial de barrido (que suele ser identificado por las siglas DSC); y (f) magnetómetro vibracional.

2.2 Obtención de las aleaciones por solidificación rápida mediante la técnica de temple rotatorio (“melt spinning”). Tratamientos térmicos.

Se obtuvieron las aleaciones de partida en bulto de composición nominal $Mn_{1-x}Cr_xCoGe$ con $x = 0.04$ y 0.11 , y $MnNiGe_{1.05}$. Estas muestras se fundieron en un horno de arco marca MRF (Material Research Furnaces Inc.) perteneciente a la División de Materiales Avanzados del IPICYT. Los metales utilizados para fabricar estas aleaciones fueron de alta pureza; en la [Tabla 2.1](#) se muestra la pureza de cada uno, así como el laboratorio proveedor.

Si bien las aleaciones fueron obtenidas en el IPICYT las cintas se fabricaron en la Universidad Pavel Josef Šafařík en Kosice, Eslovaquia, con la asesoría del Dr. Rastislav Varga. Con tal fin, se utilizó un equipo de temple rotatorio ó “melt spinner” marca Edmund Bühler modelo SC [\[1\]](#).

Símbolo	Elemento	Proveedor	Pureza (%)
Mn	Manganeso	Alfa Aesar	99.9998
Cr	Cromo	Alfa Aesar	99.996
Co	Cobalto	Alfa Aesar	99.95
Ge	Germanio	Alfa Aesar	99.9999
Ni	Níquel	Alfa Aesar	99.99

Tabla 2.1. Pureza de los elementos utilizados para obtener las aleaciones que se estudian en este trabajo.

El procedimiento de fabricación de las cintas consiste en depositar las muestras en bulto dentro de un crisol de cuarzo que se coloca dentro de una bobina de inducción que va conectada a un generador de frecuencia marca Himmel modelo HU-5. Este generador aplica un campo magnético alterno de una frecuencia autoajustable, o sintonizable para encontrar la frecuencia de resonancia que es a la que se obtiene una mayor potencia de calentamiento, entre 100-200 kHz (la frecuencia depende de la Q del circuito RLC y la muestra como tal influye en el valor de la inductancia L de la bobina). Debajo del crisol de cuarzo, que posee un agujero pequeño de diámetro 0.5 mm, gira una rueda de cobre de diámetro 20 cm. Por experiencia de otros experimentos realizados previamente en nuestro grupo de trabajo [2], y de acuerdo a la bibliografía, se optó por estandarizar la obtención de las cintas a una velocidad tangencial de la rueda de 20 ms⁻¹ [3,4,5]. En la [Figura 2.1](#) se muestra cómo depende la velocidad tangencial de la rueda de cobre como función de la frecuencia para el sistema de solidificación rápida ó “melt spinner” de la firma Edmund Bühler modelo SC.

El crisol, la bobina y la rueda de cobre se encuentran dentro de una cámara de vacío a la que se le extrae el aire y se genera un vacío parcial, de aproximadamente 10⁻³ Torr. En la [Figura 2.2](#) se muestra el interior de la cámara del sistema de solidificación rápida utilizado; en la misma se puede observar la

bobina de inducción en el centro sobre la rueda de cobre. Como regla, se realizan hasta 5 purgas con Ar de alta pureza (99.9995%) para garantizar la ausencia de oxígeno tanto durante la fusión como durante la solidificación de la aleación en forma de cinta. El sistema dispone de un pirómetro óptico mediante el cual se puede medir la temperatura de la muestra; la fundición de todas las muestras se hizo a una temperatura de 1473 K. Cuando el pirómetro llega a esta temperatura se inyecta la aleación, que se encuentra en estado líquido, con una presión de Ar de 0.3 bar sobre la rueda de cobre con lo cual se obtienen las citas por solidificación rápida.

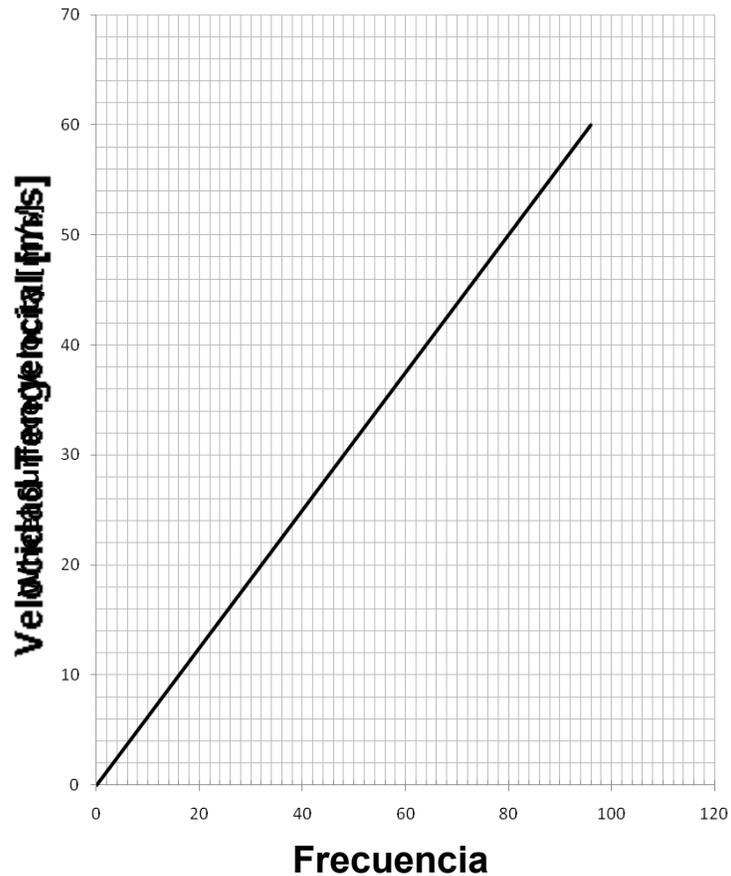


Figura 2.1 Velocidad tangencial de la rueda de cobre en m/s como función de la frecuencia en Hz para el sistema de solidificación rápida ó “melt spinner” marca Edmund Bühler modelo SC.

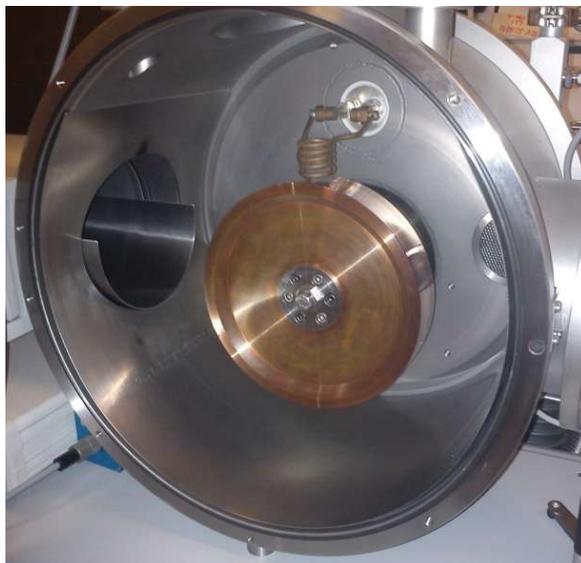


Figura 2.2 Interior de la cámara de vacío del sistema de solidificación rápida ó “melt spinner” marca Edmund Bühler modelo SC [1].

Después de formadas las cintas estas fueron encapsuladas en tubos o ampollitas cerrados de cuarzo, en atmósfera de también de Ar de alta pureza (99.9995%), para realizar diferentes los tratamientos térmicos. Los mismos concluyen con un temple en agua.

2.3 Análisis por difracción de rayos X.

Las cintas obtenidas fueron pulverizadas y analizadas por difracción de rayos X. Este trabajo se hizo en la Universidad del País Vasco Bilbao, España, bajo la dirección del Dr. Pablo Álvarez Alonso. Se utilizó un difractómetro de rayos X marca BRUKER modelo D8 con cámara de temperatura variable. La radiación utilizada consta de dos longitudes de onda: $\text{CuK}\alpha$ con $\lambda_1 = 1.54060 \text{ \AA}$ y $\lambda_2 = 1.54443 \text{ \AA}$.

En la técnica de difracción de rayos X para muestras en polvo se hace incidir un haz de radiación X de alta energía sobre una muestra que cubre el portamuestras. La Figura 2.3 ilustra las interferencias constructivas y destructivas de un haz de rayos X difractado por una muestra cristalina en todas direcciones dado que su longitud de onda es del mismo orden de las distancias interatómicas. [6].

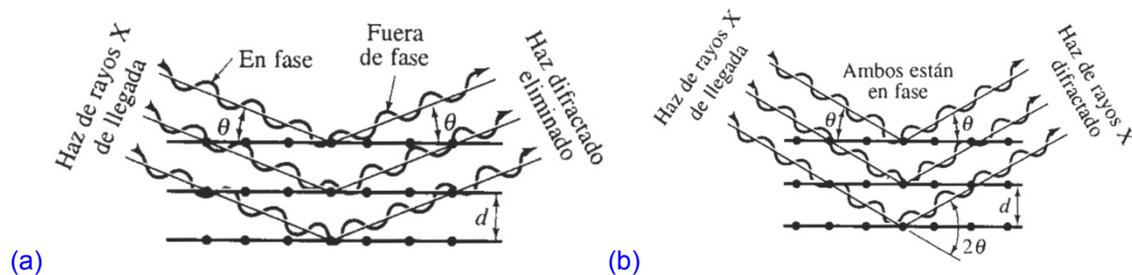


Figura 2.3 Representación esquemática de las interferencias destructivas (a) y constructivas (b) del haz de rayos X difractado por una muestra cristalina de un material cualquiera . El refuerzo ocurre en ángulos que satisfacen la ley de Bragg [6].

La interferencia constructiva del haz de rayos X debe satisfacer la ley de Bragg [6] dada por:

$$\lambda = 2 d_{hkl} \text{sen}\theta \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Estos eventos de difracción ocurren conforme cambia el ángulo de incidencia θ , los cuales generan un patrón de difracción que permite identificar la estructura cristalina del material.

La difracción de rayos X se utilizó para el estudio e identificación de las fases presentes en las muestras sintetizadas. Con este fin, las cintas fueron pulverizadas para su análisis y el barrido en ángulo fue en el intervalo $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, con un paso de $2\theta = 0.01^\circ$, y un tiempo de exposición de 2 segundos. La indexación de los patrones de difracción y el análisis de los parámetros de red, así como el refinamiento Rietveld se hicieron con el programa Fullprof Suite [7].

2.4 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía dispersión de rayos X.

En el microscopio electrónico de barrido, ó en inglés “scanning electron microscope” (SEM), un haz de electrones de alta energía es enfocado con lentes magnéticos siguiendo un barrido sobre un área dada de una muestra. Esta última debe ser metálica para que no se cargue eléctricamente y a partir del barrido del haz poder construir una imagen de su superficie a partir de los electrones que emite; en caso que la muestra no sea conductora la imagen no tendrá la nitidez

necesaria y deberá ser recubierta de una fina capa conductora de carbón u oro [8]. Existen dos tipos de choques de los electrones dentro del material, elásticos e inelásticos (los que interactúan con la nube de electrones), como consecuencia de estos dos tipos de choques se generan varios tipos de emisiones como son: rayos X, electrones Auger, electrones retrodispersados, catoluminiscencia y electrones secundarios. Las imágenes SEM que se presentan en el presente trabajo fueron hechas a partir de los electrones secundarios [8]. Estos electrones se producen cuando el haz incide en los electrones de valencia de la muestra y estos adquieren suficiente energía cinética para ser liberados. Estos electrones, que son de baja energía, son liberados por átomos muy cercanos a la superficie por lo que pueden ser detectados por un sensor específico para este fin y a partir de los mismos es posible obtener una imagen de la superficie de nuestra muestra [8].

Para nuestro trabajo, las micrografías SEM fueron obtenidas para estudiar la microestructura en las superficies y la sección transversal de las cintas. Se estudió la microestructura de muestras recién solidificadas (después del proceso de temple rotatorio), y también después del tratamiento térmico.

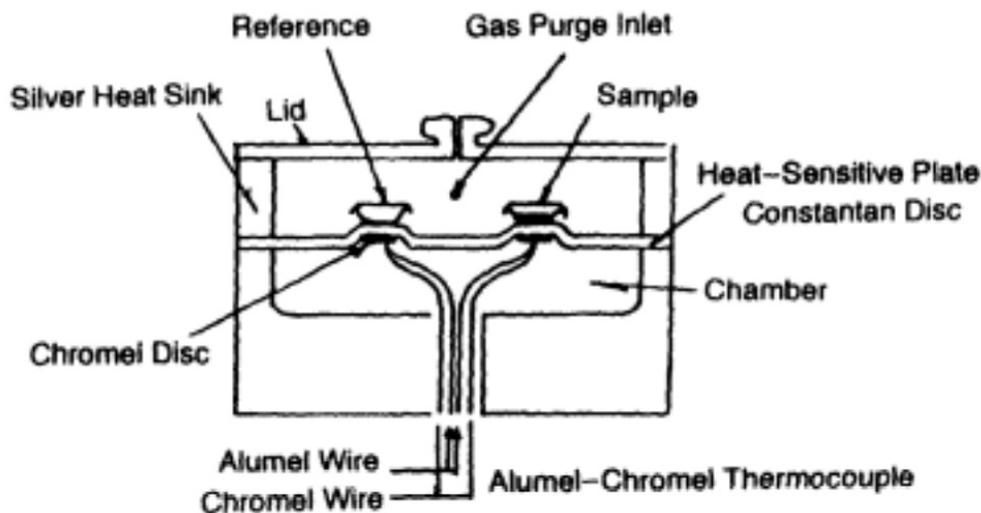
El análisis de espectrometría de dispersión de rayos X, ó en inglés “energy dispersive X ray spectroscopy” (EDS) es una técnica en la que, mediante un detector apropiado se obtiene un espectro de los rayos X emitidos por la muestra el cual corresponde a una gráfica de intensidad vs energía [8]. Cuando el haz de rayos X incide sobre electrones de las capas internas estos pasan a una capa más externa de energía, y cuando regresan a su capa inicial, emiten la energía absorbida con la energía propia de los llamados rayos X. La energía emitida por estos electrones es característica del elemento del que proviene y esto también determina los niveles de energía de las líneas que muestra el espectro EDS [8].

En nuestra investigación utilizamos el análisis por EDS para comprobar si la composición nominal de las aleaciones en bulto se reproduce o no en las cintas fabricadas. El equipo utilizado fue un analizador EDS de la firma EDAX en un microscopio electrónico de barrido marca PHILIPS modelo XL-30. Para cada muestra, se realizaron al menos 30 mediciones en diferentes puntos de las cintas,

a partir de las cuales se determinaron los valores promedio y su desviación correspondiente.

2.5 Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

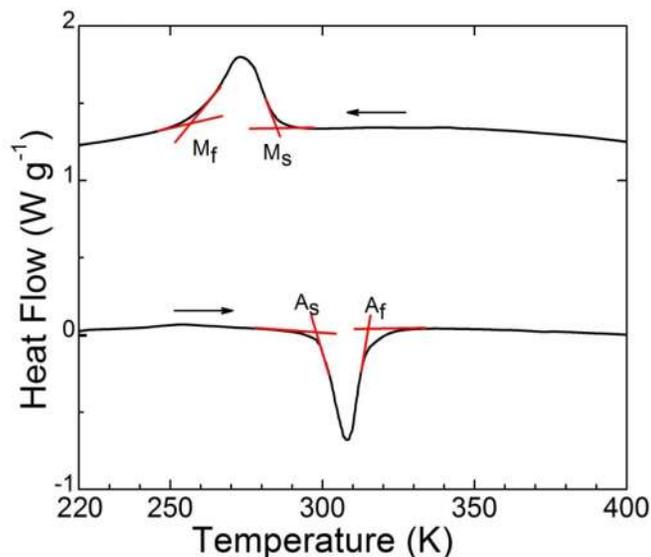
El término de calorimetría diferencial de barrido ó, en inglés, “differential scanning calorimetry” (DSC), es un método cuantitativo que permite determinar la diferencia de flujo de calor entre una muestra bajo estudio y un elemento de referencia en función de la temperatura o del tiempo, bajo condiciones de temperatura controlada. El diferencial de temperatura entre la muestra y la referencia es proporcional al cambio en el flujo de calor (energía por unidad de tiempo). En la [Figura 2.4](#) aparece una representación esquemática de la cámara de un DSC la cual está aislada térmicamente, se observa un elemento de referencia y del otro lado la muestra que va a ser medida. Ambas se mantienen a la misma temperatura y se mide la cantidad de energía necesaria para mantener a los dos elementos (referencia y muestra) a esa misma temperatura, la medición puede ser respecto a una temperatura variable o al tiempo [9, 10].



[Figura 2.4](#). Representación esquemática de la cámara de medición de un calorímetro diferencial de barrido. Este mide el flujo de calor necesario para mantener la referencia y la muestra a la misma temperatura por medio de una resistencia y comparando ambas con un sensores de temperatura.

Las curvas de calorimetría que se presentan en este trabajo fueron realizadas en trozos de cintas con una masa de alrededor de 9 mg; la velocidad de enfriamiento y calentamiento fue de 10 K/min. Se utilizó un DSC marca TA Instruments modelo Q-200.

Las curvas obtenidas por este método experimental para materiales que sufren una transformación estructural de fase son similares a la que se muestra en la [Figura 2.5](#). En esta curva, que se muestra a modo de ejemplo, el material transforma de una fase de alta temperatura llamada austenita y otra a baja temperatura llamada martensita (y viceversa). En la [Figura 2.5](#) se ilustra el método de extrapolación que se usa para determinar las temperaturas de inicio y fin de la transformación de una fase en la otra ya sea en calentamiento (indicadas como A_S y A_f en la figura) o en enfriamiento (indicadas como M_S y M_f , en la figura). Se trazan líneas tangentes de la línea antes de la transformación y otra durante el proceso de transformación. Este método de determinar las temperaturas de transformación es uno de los más utilizados en la literatura [9,10].



[Figura 2.5](#) Curvas calorimétricas medidas por DSC en régimen de enfriamiento y calentamiento para una aleación de $Mn_{0.96}Cr_{0.04}CoGe$ con transformación martensítica. En la figura se ilustra cómo se determinan por extrapolación las temperaturas de inicio y fin de la transformación martensítica directa (M_S y M_f) e inversa (ó transformación austenítica, A_S y A_f). Las temperaturas que se reportan en el presente trabajo se han determinado por este método.

2.6 Mediciones de magnetización.

Las mediciones de magnetización fueron realizadas por el método de la magnetometría vibracional [11], en un PPMS (Physical Property Materials System) de la marca Quantum Design Inc. con una bobina superconductora que genera un campo magnético de hasta 9T; el sistema cuenta con una sensibilidad en la detección del momento magnético del orden de 10^{-6} emu.

Para su medición, la muestra se coloca en el extremo de una varilla, la cual vibra a sinusoidalmente una frecuencia constante de 40 Hz, y se posiciona al centro del sistema de bobinas de detección en un punto del espacio llamado “punto de silla” [11].

El voltaje inducido por la muestra vibrante magnetizada a un valor de campo magnético dado es detectado por medio del sistema de bobinas de detección. La señal es procesada por medio de filtros y amplificadores electrónicos, discriminando señales inducidas espurias dejando sólo la señal de la muestra. Las medidas de magnetización se hicieron en un rango de temperatura de 200 K a 400 K [11].

Las mediciones de magnetización en función de la temperatura, o curvas $M(T)$, se midieron a un campo magnético constante de 5 mT ó 5 T en régimen de calentamiento (en inglés, “field heating”, FH) y en régimen de enfriamiento (en inglés, “field cooling”, FC). Las isotermas de magnetización, o curvas $M(\mu_0 H)$, como su nombre lo indica, se hicieron a una temperatura constante hasta un campo magnético máximo de 5 T. Todas estas mediciones se realizaron en la plataforma PPMS del IPICYT que cuenta con un sistema de licuefacción de Helio líquido tipo Evercool-I.

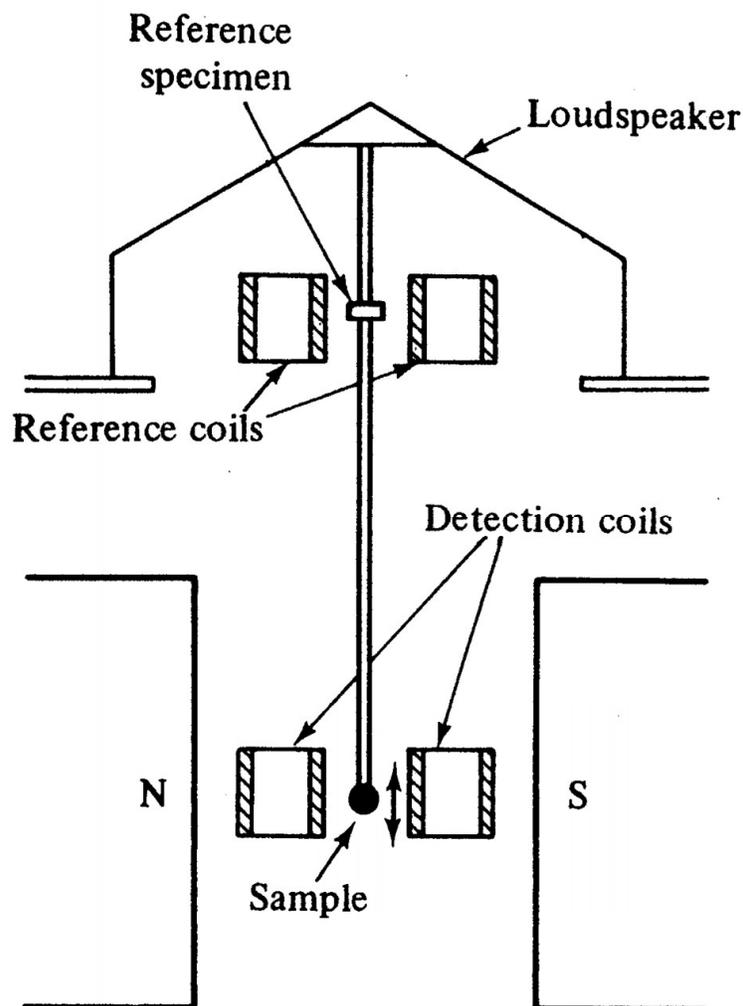


Figura 2.6 Representación esquemática de un sistema de medición del momento magnético de una muestra por medio de magnetometría vibracional. La muestra vibra sinusoidalmente a una frecuencia y amplitud determinada, en el interior de un sistema de bobinas de detección y es magnetizada por un campo magnético aplicado por un sistema construido con imanes permanentes o por un electromagneto resistivo o superconductor. El campo magnético generado por el momento magnético que se induce en la muestra induce electromagnéticamente un voltaje sinusoidal en el sistema de bobinas detectoras [11].

Las curvas de variación de entropía en función de la temperatura $\Delta S(T)$, fueron calculadas con el programa de cálculo desarrollado por el autor de la presente tesis; su funcionamiento se describe en detalle en el [Capítulo 1](#). Este programa fue realizado bajo la supervisión del Dr. Pablo Álvarez Alonso de la Universidad del País Vasco, Bilbao, España.

2.7 Referencias bibliográficas.

- [1] <http://www.edmund-buehler.de/index.php?lan=2&nav=9&sub=22>; (Dic. 2014)
- [2] C. F. Sánchez-Valdés, J. L. Sánchez Llamazares, H. Flores-Zúñiga, D. Ríos-Jara, P. Alvarez-Alonso, and Pedro Gorria, *Scr. Mater.* **69**, 211 (2013).
- [3] M. Umemoto, and W. S. Owen, *Metall. Trans.* **9**, 2041 (1974).
- [4] B. Cantor, W. T. Kim, B. P. Bewlay, and A. G. Gillen, *J. Mater. Sci.* **5** 1266 (1991).
- [5] C.T. Hu, T. Goryczka, and D. Vokoun. *Scr. Mater.* **4**, 539 (2004).
- [6] B. D Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*. 2nd edition, ISBN: 0-201-01174-3 (1978).
- [7] J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B*, **192**, 55 (1993)
- [8] Ray F. Egerton, “*Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM, and AEM*”. Springer, SBN 978-0-387-26016-7 (2005).
- [9] T. Hatakeyama F. X. Quinn, *Thermal analysis: fundamentals and applications to Polymer Science*, 2nd edition, ISBN: 978-0-471-98362-0 (1999).
- [10] Elton N. Kaufmann (editor), *Characterization of Materials*, John Wiley and Sons, ISBN: 0-471-268-828 (2003).
- [11] B. D. Cullity and C.D. Ghaham, *Introduction to Magnetic Materials*, 2nd edition, Wiley-IEEE Press, ISBN: 978-1-118-21149-6 (2009).

CAPÍTULO 3. EFECTO MAGNETOCALÓRICO EN CINTAS DE ALEACIONES $Mn_{1-x}Cr_xCoGe$ OBTENIDAS POR SOLIDIFICACIÓN RÁPIDA ($x = 0.04, 0.11$).

3.1 Introducción y objetivos del capítulo.

El presente capítulo tiene por objetivo estudiar las propiedades magnetocalóricas asociadas a la transformación magnetoestructural acoplada en cintas de composición $Mn_{1-x}Cr_xCoGe$ con $x = 0.04$ y 0.11 obtenidas por enfriamiento rápido empleando la técnica de temple rotatorio. No obstante, el estudio realizado incluye la caracterización de las cintas recién solidificadas. En estas aleaciones, la transformación estructural se consigue después que son tratadas térmicamente. Se mostrará el efecto del contenido de Cr y de la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico en la temperatura a la que aparece la transición estructural.

El capítulo está organizado como sigue. En la [sección 3.2](#) se presenta una revisión bibliográfica sobre la estructura cristalina, la transformación martensítica y las propiedades magnéticas y magnetocalóricas de aleaciones que derivan del sistema ternario MnCoGe. Como parte de la misma, se describe también el efecto que tiene la adición de un cuarto elemento en el efecto magnetocalórico. A menos que se indique lo contrario, todos los trabajos que se citan corresponden a muestras policristalinas en bulto. En la [sección 3.3](#) se recogen los resultados experimentales del estudio que hemos hecho. Las muestras fueron tratadas térmicamente a 923 K, 1123 K, y 1148 K durante cuatro horas y, en este último caso, ocho horas. Este estudio comprende la caracterización por medio de la calorimetría diferencial de barrido (DSC), difracción de rayos-X (DRX), análisis termomagnético (se miden las curvas de magnetización contra temperatura $M(T)$ a bajo (5 mT) y alto (5 T) campo, respectivamente), y se muestran las curvas de variación de entropía magnética en función de la temperatura $\Delta S_T(T)$, así como los parámetros relacionados.

3.2 Revisión bibliográfica: transformación martensítica y propiedades estructurales, magnéticas, magnetocalóricas de aleaciones MnCoGe.

El primer reporte sobre las propiedades magnéticas y la estructurales de la aleación ternaria estequiométrica MnCoGe fue hecho en 1953 [1]. Con posterioridad, en 1975 V. Johnson reportó que esta aleación después de un tratamiento térmico presenta transformación martensítica entre una fase con estructura hexagonal tipo Ni₂In (con grupo espacial *P63/mmc*) y otra ortorrómbica del tipo TiNiSi (con grupo espacial *Pnma*) [2]. En este reporte también se señala que la temperatura de transformación y la temperatura de Curie de la fase ortorrómbica T_C^{orto} son extremadamente sensibles a la composición química de la aleación. En concreto, T_C^{orto} es de $\sim 355(5)$ K para MnCoGe, $T_C^{\text{orto}} \sim 300$ K para Mn_{0.975}CoGe, y $T_C^{\text{orto}} \sim 265$ K para Mn_{0.95}CoGe. La estructura cristalina de las dos fases, hexagonal y ortorrómbica, se presenta en la Figura 3.1.

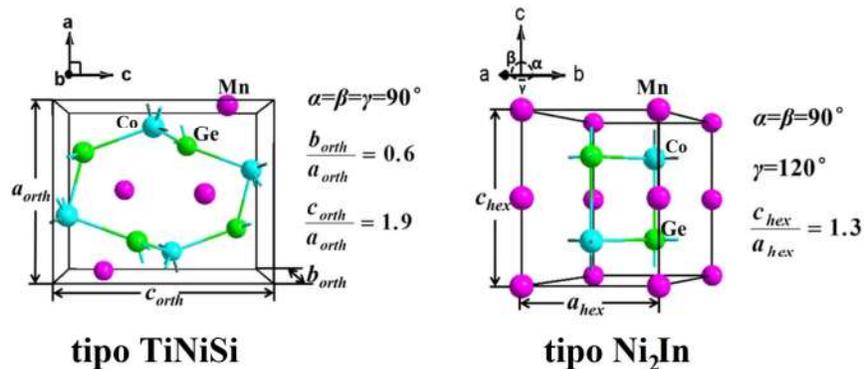


Figura 3.1. Representación de las estructuras hexagonal tipo Ni₂In (grupo espacial *P63/mmc*) y ortorrómbica tipo TiNiSi (grupo espacial *Pnma*) [3].

Y. K. Fang et al. en el año 2007 reportaron para la aleación MnCo_{0.95}Ge_{1.14} un cambio de entropía magnética $|\Delta S_M^{\text{max}}| = 6.4 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ (Figura 3.2) para una variación de campo aplicado de $\mu_0\Delta H = 1 \text{ T}$ (796 kAm^{-1}) [4]. Este fue el primer reporte en la literatura sobre la ocurrencia de EMCG en este sistema de aleaciones. Por DRX determinan la presencia de dos fases a temperatura ambiente, una hexagonal y otra ortorrómbica (con grupos espaciales *P63/mmc* y *Pnma*, respectivamente). La aleación presenta una $T_C \sim 331$ K. Esta temperatura

difiere de donde aparece $|\Delta S_M^{\max}|$ en la [Figura 3.2](#) ya que el paso de temperatura que consideraron para determinar la curva es muy grande.

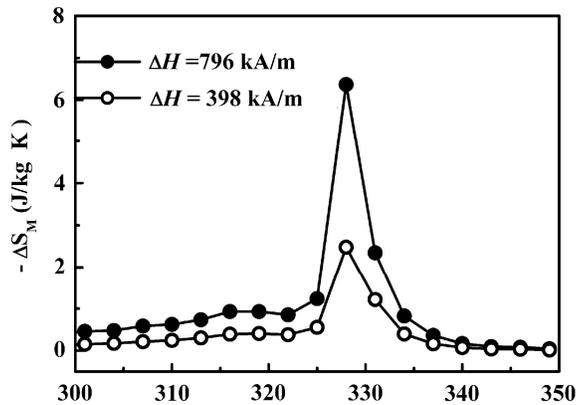


Figura 3.2 Curvas de variación de entropía magnética con respecto a la temperatura para la aleación $\text{MnCo}_{0.95}\text{Ge}_{1.14}$ para una variación de campo magnético $\mu_0\Delta H$ de 0.5 y 1.0 T (7.96 kAm^{-1} y 3.98 kAm^{-1} , respectivamente). Tomado de [\[4\]](#).

En el año 2009, Fang Yi-Kun *et. al.* estudiaron el EMC en aleaciones $\text{MnCo}_{1-x}\text{Ge}$ con $0.02 \leq x \leq 0.2$ (esto es, con defecto de Co). En este trabajo se reporta para $x = 0.04$ y una variación de campo $\mu_0\Delta H$ de 1 T un valor máximo de variación de entropía magnética ΔS_M^{\max} de $-2.3 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ([Figura 3.3](#)) [\[5\]](#). Por su parte, el valor más alto de *RC-1* que reportan, 58 Jkg^{-1} , se obtiene para $x = 0.06$. En este reporte no se indica si se aplicó algún tratamiento térmico, pero mencionan que hicieron una serie de fundiciones para lograr la homogeneidad de las muestras.

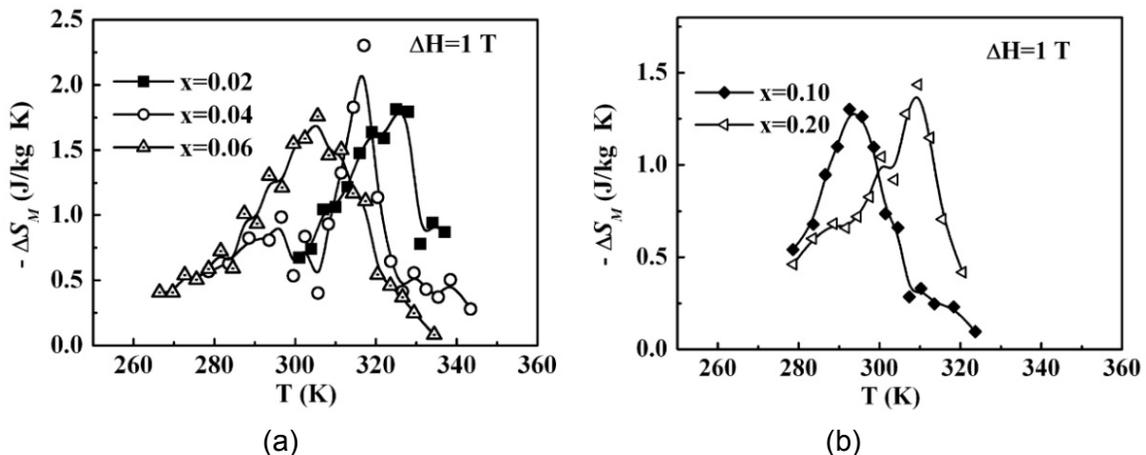


Figura 3.3. Dependencia de la variación de entropía magnética con respecto a la temperatura para una variación de campo $\mu_0\Delta H = 1 \text{ T}$, para aleaciones $\text{MnCo}_{1-x}\text{Ge}$ con: (a) $x = 0.02, 0.04$ y 0.06 , y; (b) $x = 0.10$ y 0.20 . Tomado de [\[5\]](#).

En el 2011 Ma Sheng-Can et. al. estudiaron el sistema $Mn_{1+x}Co_{1-x}Ge$ para $x = 0.02, 0.04, 0.055, 0.07, 0.09, \text{ y } 0.11$ [6]. Es decir, evalúan el efecto de la sustitución de Mn por Co en la aleación estequiométrica. Las muestras fueron tratadas a 850 K durante 120 horas. Según se puede ver de la Figura 3.4, estos autores obtienen, para $x = 0.02$ y $\mu_0\Delta H = 1.2$ T, una variación de entropía magnética máxima ΔS_M^{\max} de $-2.8 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$. Este valor aparece a una temperatura de 331 K. Para la aleación con $x = 0.02$ reportaron las pérdidas por histéresis magnética determinada a partir de las isotermas de magnetización (cuya dependencia con la temperatura que aparece en el gráfico insertado). Las mismas se originan en el efecto del campo magnético en la transformación estructural.

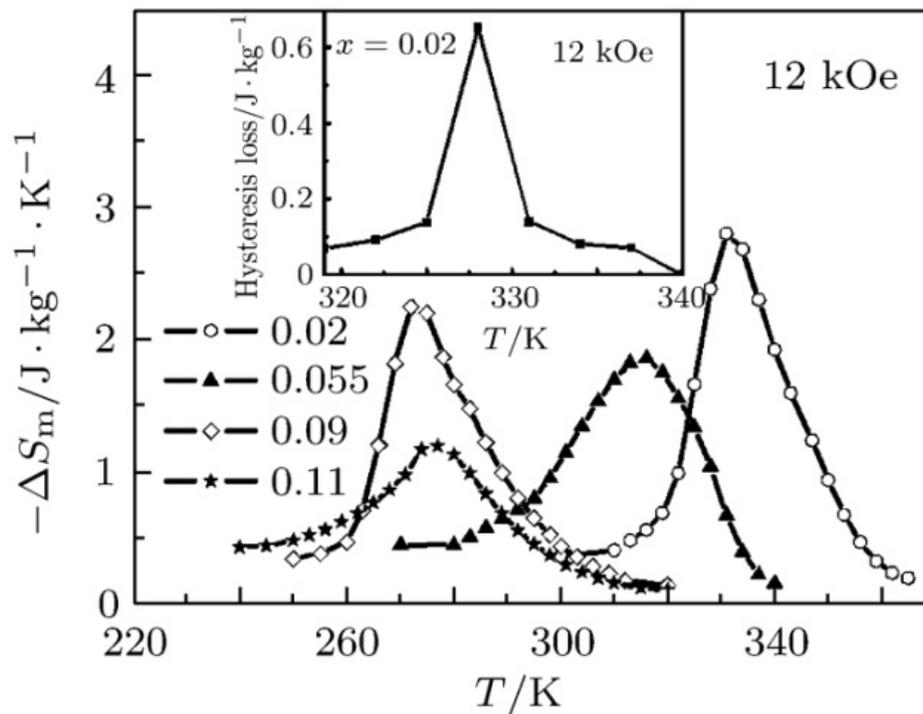


Figura 3.4. Curvas de variación de la entropía magnética con respecto a la temperatura para aleaciones $Mn_{1+x}Co_{1-x}Ge$ con $x = 0.02, 0.04, 0.055, 0.07, 0.09, \text{ y } 0.11$, para una variación de campo magnético $\mu_0\Delta H = 1.2$ T. En la imagen insertada se grafican las pérdidas por histéresis alrededor de la temperatura de transición para $x = 0.02$ [6].

En el año 2012, J. Liu et. al. estudiaron las aleaciones $MnCo_{0.95}Ge_{1-x}$ con $x = 0.0, 0.03, \text{ y } 0.05$, y determinan la temperatura de Curie para las fases hexagonal y ortorrómbica, así como la temperatura de transformación estructural. Las muestras

fueron tratadas térmicamente a 1073 K por 24 horas. A partir del análisis de los patrones de difracción de rayos X a temperatura ambiente determinaron que: (a) para $x = 0.95$ se forma la fase ortorrómbica; (b) para $x = 0.97$ dos fases, la hexagonal y la ortorrómbica, coexisten y; (c) para $x = 1.0$ sólo se observó la fase hexagonal. Para $x = 0.95$ la temperatura de Curie de la fase ortorrómbica T_C^{orto} es ~ 330 K y la temperatura de transformación en régimen de calentamiento, que refieren como T_t , es de ~ 500 K. Para $x = 0.97$ reportaron que la transformación estructural, tanto en calentamiento como en enfriamiento, viene acompañada de un cambio en la magnetización. Es decir, la transformación ocurre entre una fase hexagonal paramagnética (PM) y una fase ortorrómbica ferromagnética (FM). Para $x = 1.0$ se puede observar una temperatura de transformación $T_t \sim 170$ K y una caída en la magnetización a ~ 300 K que es la temperatura de Curie de la fase ortorrómbica T_C^{orto} . [Figura 3.5(a)]. En este mismo trabajo se la variación de temperatura adiabática máxima, $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{max}}$, para $\mu_0 \Delta H = 1.9$ T para estas aleaciones. Los valores de $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{max}}$ obtenidos fueron ~ 0.9 K, 1.5 K y 1.5 K y aparecen a las temperaturas $T \sim 285$ K, 282 K, y 385 K, respectivamente [7].

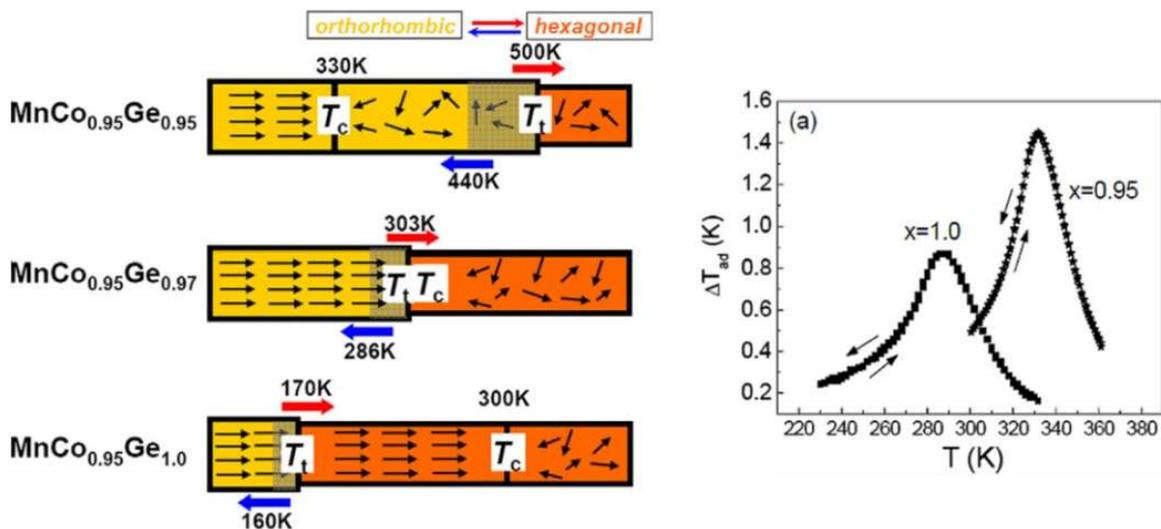


Figura 3.5. (a) Representación esquemática de las transición magneto-estructural para las aleaciones no estequiométricas $\text{MnCo}_{0.95}\text{Ge}_x$ con $x = 0.95, 0.97$ y 1.0 . Las flechas negras representan los momentos magnéticos, T_t representa la temperatura de la transición estructural y T_C la temperatura de Curie. Para $x = 0.95$ la T_C^{orto} es la de la fase ortorrómbica, para $x = 0.95$ estos autores llaman temperatura de Curie al punto de inflexión de la curva $M(T)$ asociado a la caída de

magnetización cuando se produce la transformación de la fase ortorrómbica ferromagnética a la fase hexagonal paramagnética. Las flechas rojas y azules indican el proceso de calentamiento o enfriamiento, los cuadros grises representan la histéresis térmica asociada a la transformación estructural (a T_i). (b) Cambio de temperatura adiabática con respecto a la temperatura para la aleación $\text{MnCo}_{0.95}\text{Ge}_x$ con $x = 1.0, 0.95$ para una variación de campo magnético aplicado de $\mu_0\Delta H = 1.9 \text{ T}$ [7].

En 2013 Sánchez-Valdés et. al. reportaron por primera vez la síntesis por solidificación rápida aplicando la técnica de “melt spinning” o temple rotatorio de cintas de la aleación estequiométrica MnCoGe [8]. La velocidad tangencial de la rueda de cobre fue de 20 ms^{-1} , y este proceso fue realizado bajo una atmósfera de Ar de alta pureza (99.9995 %). Las cintas obtenidas tienen un grosor aproximado de $\sim 30\text{-}35 \mu\text{m}$, y recibieron un tratamiento térmico a 923 K durante 1 hora para conseguir la transformación martensítica de la fase hexagonal a la fase ortorrómbica; cuando el tratamiento concluye las muestras fueron templadas en agua a temperatura ambiente. La variación de entropía magnética en las cintas antes y después del tratamiento térmico, es decir para las fases hexagonal y ortorrómbica [Figura 3.6(a)], fue de $|\Delta S_M^{\text{max}}| = 2.8$ y $4.0 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ para una variación de campo $\mu_0\Delta H = 5 \text{ T}$. Los valores de temperatura de Curie encontrados fueron de 275 K y 355 K, respectivamente. En este trabajo se reportaron las capacidades de refrigeración ($RC-1$, $RC-2$, y $RC-3$) para ambas fases, obteniéndose para la fase hexagonal (ortorrómbica) valores de $RC-1 \sim 238$ (281) Jkg^{-1} , $RC-2 \sim 176$ (218) Jkg^{-1} y $RC-3 \sim 135$ (143) Jkg^{-1} , respectivamente. En la Figura 3.6(b) se muestra la dependencia de $RC-2$ con la variación de campo aplicada para ambas fases; en el gráfico insertado se observa cómo dependen las temperaturas T_{cold} y T_{hot} que definen el semiancho de la curva $\Delta S_M (T)$ para ambas fases.

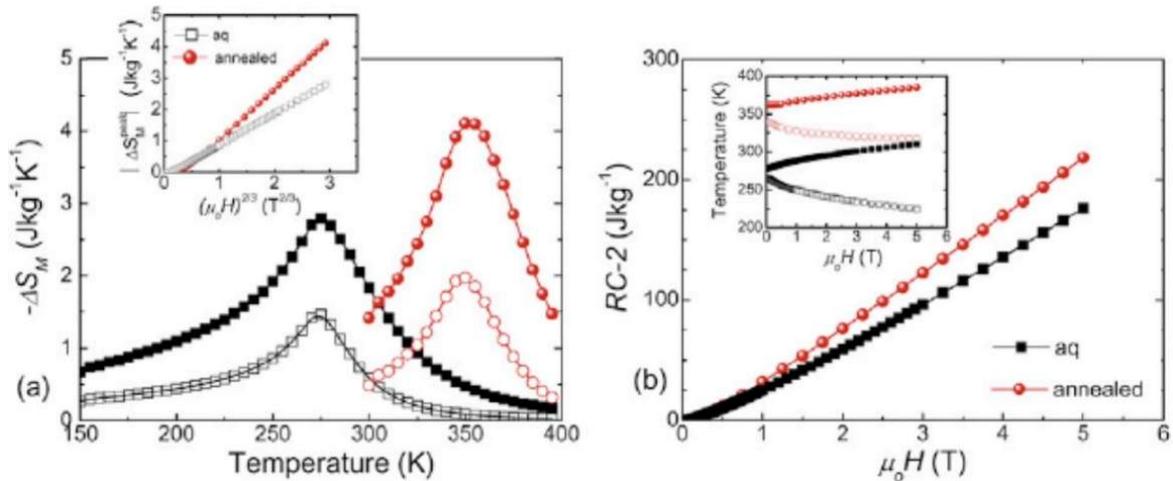


Figura 3.6. (a) Curvas de variación de entropía magnética en para una variación de campo de $\mu_0\Delta H = 2$ T y 5 T para la fase hexagonal (cuadrados llenos y vacíos) y ortorrómbica (círculos llenos y vacíos). **Gráfico insertado:** $|\Delta S_M^{\max}|$ vs $(\mu_0\Delta H)^{2/3}$. (b) Dependencia de la RC-2 con respecto a la variación de campo magnético aplicado, para las fases hexagonal (cuadros negros) y ortorrómbica (círculos rojos). La gráfica insertada corresponde a los valores correspondientes a las temperaturas a media altura de la curva variación de entropía magnética T_{cold} y T_{hot} . Tomado de [8].

3.2.1 Estructura cristalina y propiedades magnéticas de las fases hexagonal y ortorrómbica en aleaciones MnCoGe. Transformación martensítica.

En su reporte, o primer estudio sobre las aleaciones MnXGe con X = Fe, Co, y Ni, L. Castelliz mencionó que los parámetros de esta celda para la fase hexagonal en la aleación MnCoGe son $a = 4.034\text{\AA}$ y $c = 5.241\text{\AA}$ [1]. Años después, en 1975, V. Johnson estudió las aleaciones MnCoGe, MnNiGe, y MnNiSi en composición estequiométrica y no estequiométrica. Para el MnCoGe, determinó que existe otra fase presente en el material y que ésta posee estructura ortorrómbica. Determinó también que la presencia de la fase ortorrómbica en la aleación depende de la temperatura de tratamiento térmico. Este autor determinó también los parámetros y volumen de ambas celdas unitarias, y concluyó que la temperatura de transformación (que denominó T_t) estructural en de estas aleaciones depende fuertemente de la estequiometria [2]. En 1975, W. Jeitchko reportó un análisis exhaustivo por difracción de rayos X de las aleaciones MnCoGe y Mn $_{0.98}$ CoGe determinando que la fase hexagonal posee una estructura del tipo Ni $_2$ In (con grupo espacial $P63/mmc$) y la fase ortorrómbica la estructura Co $_2$ P (con grupo espacial $Pnma$) y abre la discusión sobre si en realidad esta fase presenta la

estructura TiNiSi con grupo espacial $Pnma$. En la [Figura 3.7\(a\) y \(b\)](#) se representa la relación entre ambas estructuras [\[9\]](#).

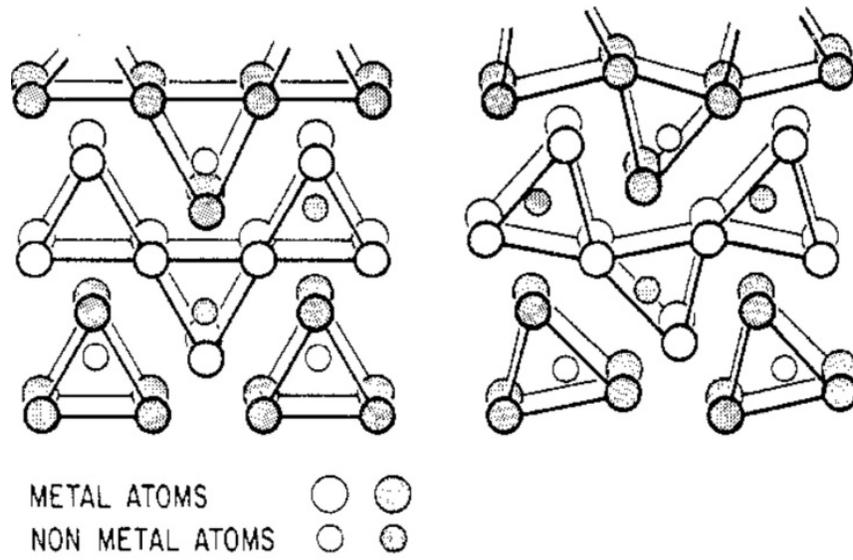


Figura 3.7. Relación entre las estructuras Ni_2In y la Co_2P (esta última sería después propuesta como por $TiNiSi$ con grupo espacial $Pnma$) [\[9\]](#).

Estos resultados fueron ratificados por en 1981 por Szytuła *et. al.* mediante análisis por difracción de neutrones [\[10\]](#). El patrón de difracción de neutrones reportado aparece en la [Figura 3.8](#).

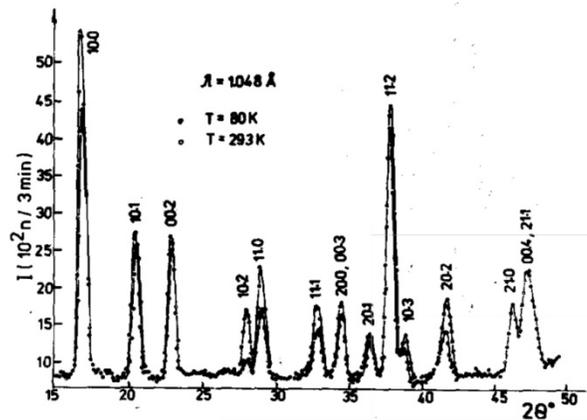


Figura 3.8. Patrón de difracción de neutrones a temperaturas de 80 K y 293 K para la aleación $MnCoGe$ [\[10\]](#).

En 1990 S. Kaprzyk y S. Nizioil determinan las posiciones atómicas de los elementos Mn, Co, y Ge en las celdas unitarias de ambas estructuras [11]. Para la fase hexagonal ($P63/mmc$) éstas son: Mn(2a): (0,0,0);(0,0,1/2), Co(2d): (1/3, 2/3,3/4); (2/3,1/3,1/4), y Ge(2c): (1/3,2/3,1/4);(2/3,1/3,3/4). Para fase ortorrómbica ($Pnma$) estas son: (4c) ($u,0,w-1/4$); ($\bar{u},1/2,\bar{w}-1/4$); ($u+1/2,1/2,w+1/4$); ($u+1/2,0,\bar{w}+1/4$). Por su parte, las constantes de red determinadas para la fase hexagonal fueron $a = 4.101 \text{ \AA}$; $c = 5.273 \text{ \AA}$, y para la ortorrómbica: $a = 5.894 \text{ \AA}$, $b = 3.798 \text{ \AA}$ y $c = 7.035 \text{ \AA}$ [11].

3.2.1.1 Magnetización en las aleaciones MnCoGe.

Los análisis de difracción de neutrones a 4.5 K de la aleación MnCoGe, muestran que ambas fases, la hexagonal y la ortorrómbica, son ferromagnéticas [11]. En la fase ortorrómbica los momentos magnéticos están localizados en los átomos de Mn y Co ($3.16 \mu_B$ y $0.89 \mu_B$, respectivamente), mientras que en la fase hexagonal sólo el Mn posee momento magnético ($2.88 \mu_B$) [11]. Koyama y colaboradores, observaron que en la aleación $Mn_{1.07}Co_{0.92}Ge$ la dependencia de la magnetización con respecto a la temperatura presenta histéresis térmica como consecuencia de la transformación martensítica [12]. Estos autores demostraron también que, al igual que la temperatura, el campo magnético puede inducir la transformación estructural martensítica [12]. En 2006 Wang *et. al.* hicieron simulaciones para determinar la magnetización y estabilidad de las estructuras hexagonal y ortorrómbica en las aleaciones no estequiométricas $MnCo_{1-x}Ge$ con $x = 0.0$, 0.125 , y 1.25 (en la Figura 3.10 se representa la configuración atómica de ambas fases). Sus cálculos muestran un decremento de la magnetización con el aumento de x , tanto para la fase ortorrómbica como para la hexagonal (según muestra la Figura 3.11) [13].

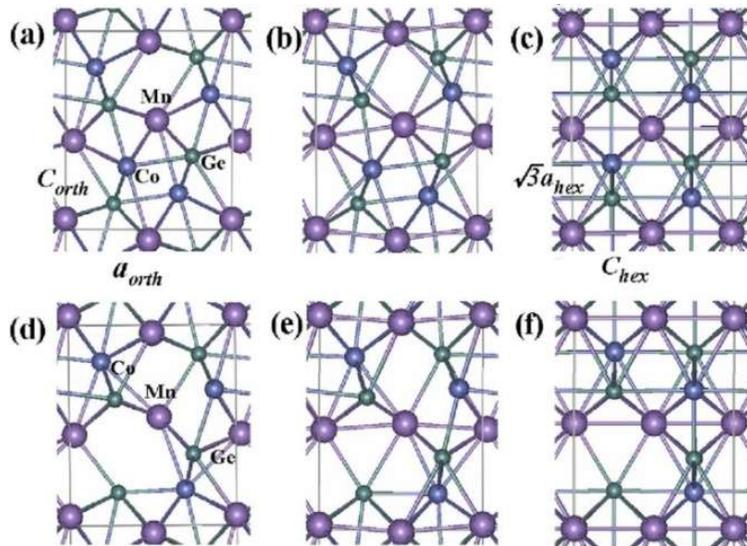


Figura 3.10. Vista de la configuración atómica de la fase ortorrómbica tipo TiNiSi [(a) y (d)] y la fase hexagonal tipo Ni₂In [(c) y (f)] para la aleación MnCo_{1-x}Ge. Los círculos pequeños, medianos y grandes corresponden a Ge, Co, y Mn, respectivamente. Los incisos (a) al (c) corresponden a la aleación cuando $x=0$, y los incisos (d) al (f) para $x = 0.25$. Los incisos (b) y (e) corresponden al paso de transición 8 de la Figura 3.11 [13].

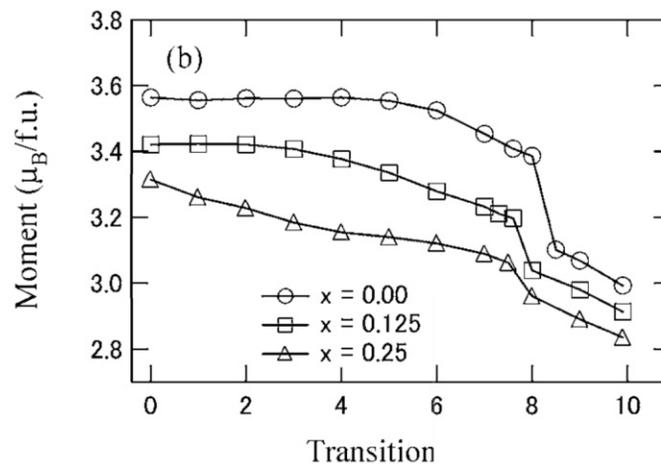


Figura 3.11. Momento magnético por fórmula unidad cerca de la transición estructural de la fase ortorrómbica TiNiSi a hexagonal Ni₂In para la aleación MnCo_{1-x}Ge con $x = 0.00, 0.125$, y 0.250 . Las modificaciones estructurales que experimentan las fases se muestran en la Figura 3.10 [13].

Por otro lado, Markin y colaboradores, estudiaron cómo varía la magnetización con la orientación preferencial a 4.2 K de monocristales de aleaciones Mn_{1.9-x}Co_xGe con $0.8 \leq x \leq 1.65$ [14]. Estos autores llegaron a la conclusión de que en la fase hexagonal con estructura Ni₂In la magnetización se orienta preferencialmente a lo largo del eje c ([001]), si $x = 0.8$, no hay diferencias apreciables y cuando $x = 0.95$, y para $x = 1.5$ el eje de fácil magnetización cambia al eje a ([100]).

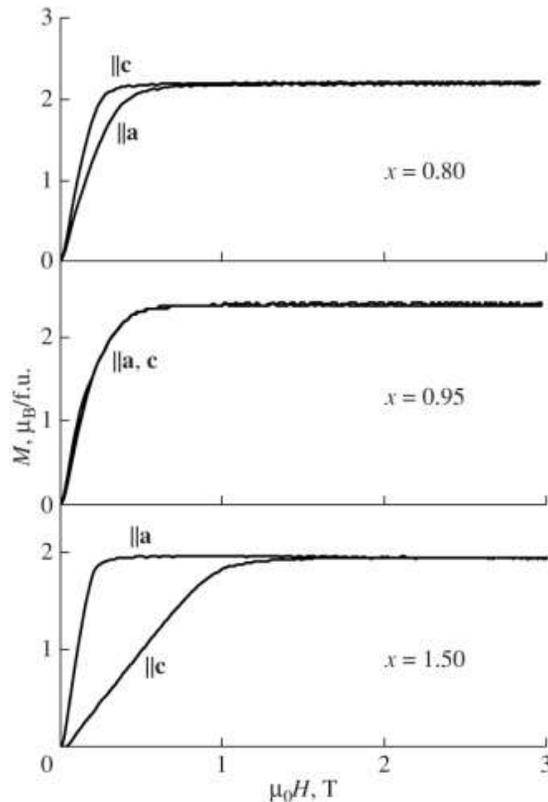


Figura 3.12. Curvas de magnetización contra campo aplicado a 4.2 K para monocristales de $Mn_{1.9-x}Co_xGe$ con $x = 0.8, 0.95,$ y $1.5,$ según los ejes c [001] y a [100] [14].

3.2.1.2 Transformación martensítica.

La transformación martensítica es una transformación estructural no difusiva en estado sólido. Esto es, los desplazamientos de los átomos son menores a las distancias interatómicas. Es decir, la composición final es igual a la inicial. Recibe este nombre por el metalurgista alemán Martens, la transformación es de primer orden ya que ocurre por una deformación homogénea de la red.

Las velocidades a las que ocurre esta transformación pueden ser cercanas a las que tiene el sonido en el cristal. La transformación ocurre espontáneamente cuando la fase es mecánicamente inestable, esto produce tensiones mecánicas dentro del material lo que a su vez conlleva a un cambio de volumen y/o deformación. La transformación no depende apreciablemente del tiempo. La fracción de fase transformada depende de la temperatura. Se denomina M_S y M_f a la temperatura en régimen de enfriamiento a la que inicia y termina el proceso de

transformación. Sin embargo, este proceso siempre comienza a una temperatura mayor a M_S , a la que llamaremos A_S o comienzo de la formación de fase austenítica, y termina a la temperatura A_f o final de la transformación austenítica. Estas temperaturas de transformación pueden estimarse por extrapolación simple a partir de las curvas de calorimetría diferencial de barrido. Por su parte la histéresis térmica de la transformación fue estimada en el presente trabajo asumiendo como criterio $\Delta T_{hys} = (A_f - M_S)$. En la [Figura 3.13](#) se muestran las curvas calorimétricas en enfriamiento y calentamiento de una aleación con transformación martensítica y se ilustra cómo se efectúa la determinación por extrapolación de las temperaturas de inicio y fin de la transformación estructural martensítica directa e inversa. Un aspecto importante es que si a la muestra se le aplica una tensión o presión, esto puede modificar las temperaturas a las que ocurre la transformación ó incluso la transformación puede completarse con sólo aplicar tensión. Por otro lado, dependiendo de la dirección en que se aplique la tensión y/o presión se puede inhibir la transformación martensítica. En una transformación martensítica el cambio en el volumen del material suele ser pequeño, y suelen formarse cristales de sección lenticular que forman bandas paralelas y en algunos casos tienden a afinarse en los extremos.

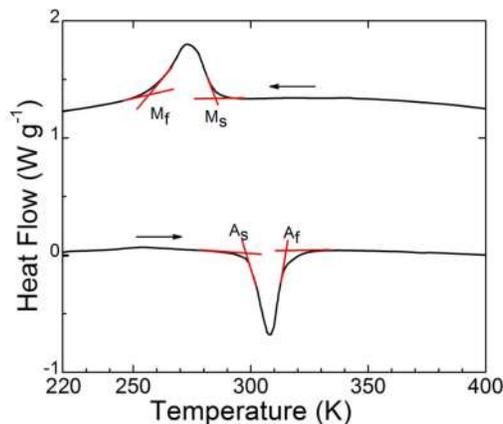


Figura 3.13 Curvas calorimétricas medidas por DSC en régimen de enfriamiento y calentamiento para una aleación de $Mn_{0.96}Cr_{0.04}CoGe$ con transformación martensítica. En la figura se ilustra cómo se determinan por extrapolación las temperaturas de inicio y fin de la transformación martensítica directa (M_S y M_f) e inversa (ó transformación austenítica, A_S y A_f). Las temperaturas que se reportan en el presente trabajo se han determinado por este método.

3.2.2 Estudios realizados sobre el efecto magnetocalórico en aleaciones MnCoGe con adición de un cuarto elemento.

Varios trabajos recientes muestran que pequeñas desviaciones de la estequiometría o la adición de un cuarto elemento, ya sea sustitucional o intersticial, a la aleación MnCoGe, puede producir una variación considerable tanto de la temperatura de la transformación martensítica como de las propiedades magnéticas de la fase ortorrómbica [3,5,6,15-24]. En algunos casos se observa una caída brusca de la magnetización cuando ocurre la transformación de la fase ortorrómbica a la hexagonal (y viceversa), debido a la ocurrencia de transformación magneto-estructural acoplada lo que conduce a valores muy altos de la variación de entropía [17-19,21,22]. También se ha observado que la T_t es muy sensible tanto a la temperatura como al tiempo del tratamiento térmico. En la [Tabla 3.1](#) se recogen los valores de $|\Delta S_T^{\max}|$ reportados para aleaciones MnCoGe con adición de un cuarto elemento.

Año	Aleación	$ \Delta S_T^{\max} $ [J kg ⁻¹ K ⁻¹]	$\mu_0 \Delta H$ [T]	Ref.
2006	MnFe _{0.2} Co _{0.8} Ge	9	5	[12]
2006	MnCoSi _{0.95} Ge _{0.05}	9.1	5	[13]
2009	MnCoSn _{0.05} Ge _{0.95}	4.5	1	[14]
2010	Mn _{0.96} Cr _{0.04} CoGe	28.5	5	[15]
2010	Mn _{0.89} Cr _{0.11} CoGe	27.7	5	[15]
2010	MnCoGeB _{0.02}	47.3	5	[16]
2011	Mn _{0.93} Cr _{0.07} CoGe	22.5	5	[17]
2012	Mn _{0.98} V _{0.02} CoGe	9.5	1.2	[18]
2012	MnCoGe _{0.95} Ga _{0.05}	31.2	7	[19]
2013	MnCo _{0.94} Fe _{0.06} Ge	27.5	5	[20]
2014	Mn _{0.89} Cu _{0.11} CoGe	0.95	1	[21]
2014	MnV _{0.02} CoGe _{0.98}	0.9	1	[22]

Tabla 3.1. Valores de $|\Delta S_T^{\max}|$ reportados para la aleación MnCoGe con la adición de un cuarto elemento sustitucional o intersticial.

De la [Tabla 3.1](#), es interesante notar que, como regla, el cuarto elemento se adiciona en muy pequeña proporción. Por otro lado, si se consultan estos trabajos se puede constatar que las variaciones de la temperatura de la transformación estructural son grandes lo que permite que la misma pueda sintonizarse entre T_C^{hex} y T_C^{orto} lo cual es la condición necesaria para la aleación pueda presentar efecto magnetocalórico gigante.

Como hemos mencionado anteriormente, los materiales con efecto magnetocalórico asociado a una transición de fase magneto-estructural acoplada que pueda encontrarse en torno a la temperatura ambiente están siendo hoy día intensamente investigados dado su potencial aplicación como refrigerantes magnéticos [25,26]. Estudios realizados por difracción de rayos X en función de la temperatura en aleaciones estequiométricas y no estequiométricas ternarias de la familia MnCoGe confirman que en calentamiento ocurre una transformación de una fase ortorrómbica de estructura del tipo TiNiSi (grupo espacial $Pnma$) a otra hexagonal de fase del tipo Ni₂In (grupo espacial $P6_3/mmc$) [9,10,12,27].

En las aleaciones estequiométricas la transformación estructural de fase ocurre en un intervalo de temperatura muy por encima de la temperatura de Curie de la fase ortorrómbica T_C^{orto} , es decir en la región de temperatura en que ambas fases son paramagnéticas (PM) [2].

En la [Tabla 3.1](#) se muestran los resultados reportados por Trung et. al. sobre la sustitución de pequeñas cantidades de Mn por Cr [17]; estos autores demostraron que la temperatura de transición estructural T_{str} decrece y para $0.04 \leq x \leq 0.25$ queda sintonizada entre la temperatura de Curie de la fase ortorrómbica, T_C^{orto} , y la de la fase hexagonal T_C^{hex} , lo que origina una transición magneto-estructural tanto en calentamiento como en enfriamiento entre una fase ortorrómbica FM y la fase hexagonal PM, dando lugar a un efecto magnetocalórico gigante [17,19]. Estos trabajos corresponden a aleaciones en bulto obtenidas mediante fusión en horno de arco convencional seguido de un tratamiento térmico a 1123 K durante 120 horas (5 días). Como se ha señalado anteriormente, este procedimiento es demasiado largo para la eventual utilización de estos materiales en un hipotético

proceso industrial. Esto queda solucionado si se utiliza la técnica del temple rotatorio o 'melt-spinning', que en el caso de cintas estequiométricas de MnCoGe permitió reducir el tiempo de tratamiento a 1 hora [8].

En la sección que sigue se reporta la fabricación y la caracterización magneto-estructural y magnetocalórica de cintas de las aleaciones $Mn_{1-x}Cr_xCoGe$ con $x = 0.04$ y $x = 0.11$.

3.3 Síntesis, caracterización magneto-estructural y propiedades magnetocalóricas de cintas de $Mn_{1-x}Cr_xCoGe$ ($x = 0.04, 0.11$) obtenidas por solidificación rápida.

3.3.1 Obtención de muestras.

Las cintas estudiadas tuvieron una composición nominal $Mn_{1-x}Cr_xCoGe$ con $x = 0.04$ y 0.11 , y fueron obtenidas por temple rotatorio a partir de elementos de alta pureza: Co 99.99 %, Mn 99.99 %, Cr 99.98 %, y Ge 99.9998 %. La aleación en estado líquido a 1473 K fue eyectada con una presión de argón de 0.3 bar sobre una rueda de cobre de diámetro 20 cm rotando a una velocidad tangencial de 20 ms^{-1} . La atmósfera en la cámara fue de Ar de alta pureza (99.9995 %). Las cintas recién solidificadas (que referiremos como **a-q**) fueron encapsuladas en ampollitas de cuarzo en atmósfera de Ar de alta pureza (99.9995 %) a una presión de 0.5 atm, y se trataron a diferentes temperaturas entre 923 K, 1123 K y 1148 K por un período de tiempo de 4 horas; para esta última temperatura se trataron también durante 8 horas. El tratamiento se concluyó bruscamente mediante un templado en agua a temperatura ambiente.

3.3.2 Caracterización magneto-estructural y efecto magnetocalórico en cintas obtenidas por solidificación rápida.

En esta sección se presenta la caracterización estructural por DRX, microestructural y composicional por SEM/EDS, calorimétrica por DSC y termomagnética (curvas $M(T)$ a 5 mT y 5 T) de las cintas fabricadas de $Mn_{1-x}Cr_xCoGe$ con $x = 0.04$, y 0.11 , tanto recién solidificadas como tratadas

térmicamente. Los resultados se comparan con lo reportado por N.T. Trung y colaboradores para muestras en bulto [17,19,28].

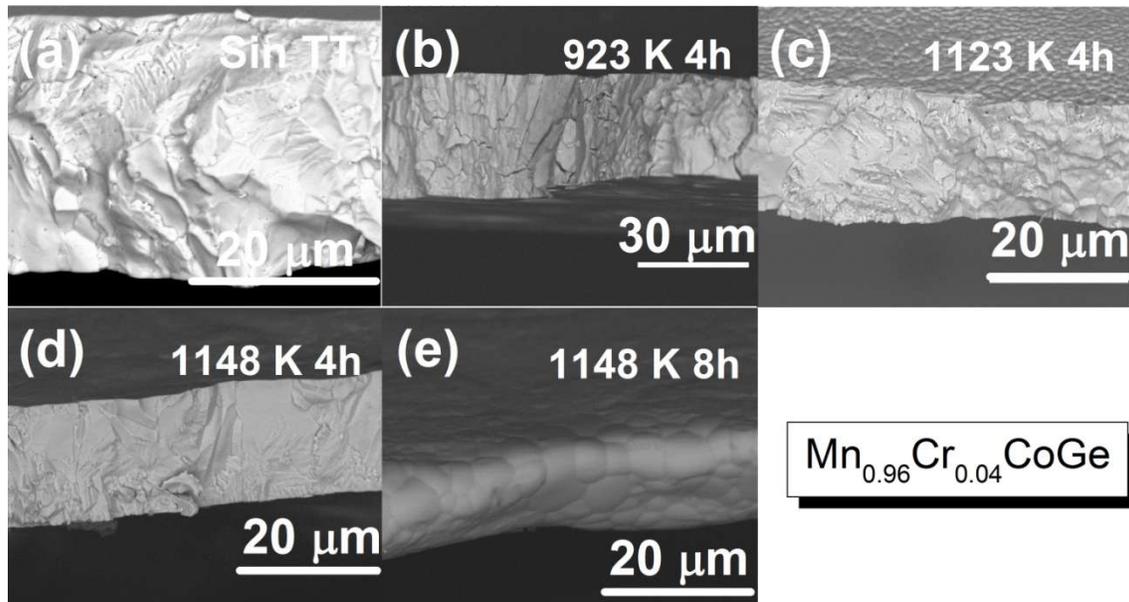


Figura 3.14. Micrografías de sección transversal de las cintas con composición Mn_{0.96}Cr_{0.04}CoGe recién solidificadas (a), y tratadas térmicamente a 923 K (b) y 1123 K (c), 1148 K (d) durante 4 horas y a 1148 K durante 8 horas (e).

En la [Figura 3.14\(a\)](#) se muestra la micrografía típica en sección transversal de las cintas Mn_{0.96}Cr_{0.04}CoGe recién solidificadas. Todas son cristalinas con microestructura granular sin que se observe una morfología columnar u orientación preferencial de los cristales; esto último suele ser un rasgo comúnmente observado en cintas cristalinas de otros materiales obtenidas por este método [23,24]. Sin embargo, en la [Figura 3.14\(b\)](#) si se observa cierto crecimiento columnar con el eje mayor de los granos perpendicular al plano o superficie de la cinta (que es perpendicular al plano del contacto con la rueda de cobre). En las micrografías de las [Figuras 3.14\(c\), \(d\) y \(e\)](#) esta tendencia de crecimiento columnar no es tan marcada. Como es de esperar, el tamaño de grano de la muestra tratada durante 8 horas se ve aumentado.

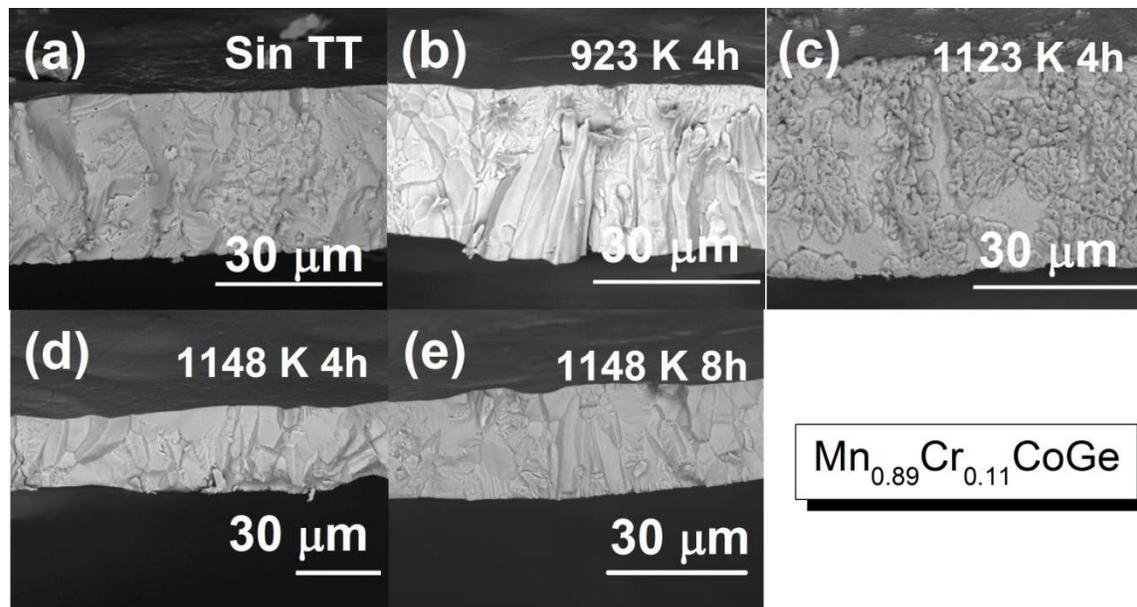


Figura 3.15. Micrografías de sección transversal de las cintas con composición $Mn_{0.89}Cr_{0.11}CoGe$ recién solidificadas (a) y tratadas térmicamente a 923 K (b), 1123 K (c), y 1148 K (d) durante 4 horas y a 1148 K durante 8 horas(e).

Por su parte, en la [Figura 3.15\(a\)](#) se muestran las micrografías en sección transversal de las cintas $Mn_{0.89}Cr_{0.11}CoGe$ recién solidificadas que son también cristalinas con microestructura granular sin que se observe una morfología columnar u orientación preferencial de los cristales. Sin embargo, en [Figura 3.15\(b\)](#) si se observa cierto crecimiento columnar con el eje mayor de los granos perpendicular al plano o superficie de la cinta. En la [Figura 3.15\(c\)](#) se observa cierta segregación; sin embargo, los análisis de EDS no mostraron que hubiera diferencia en la composición con respecto al resto de la aleación. La [Figura 3.16](#) muestra un espectro EDS típico de las aleaciones estudiadas; en todos los casos las cintas muestran una composición química elemental cercana a la nominal. En las [Figuras 3.15\(d\)](#) y [\(e\)](#) la tendencia al crecimiento columnar es más marcada. El tamaño medio de grano también aumenta con el tiempo de tratamiento para la muestra tratada a 1148 K.

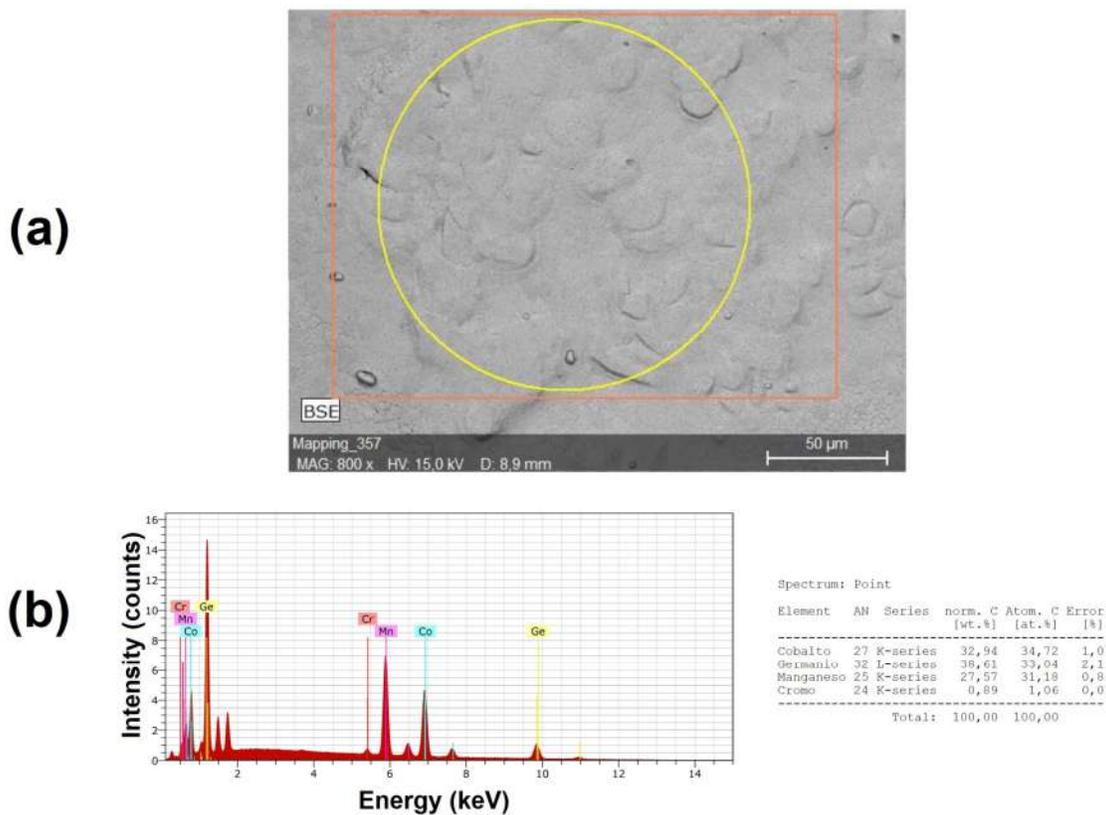


Figura 3.16. Micrografía SEM mostrando la región analizada (a) y análisis EDS (b) para las cintas recién solidificadas con composición $\text{Mn}_{0,96}\text{Cr}_{0,04}\text{CoGe}$.

En las Figuras 3.17(a) y (b) se muestran los difractogramas de polvo para las muestras recién solidificadas. Los difractogramas fueron refinados correctamente utilizando el programa Fullprof y asumiendo la presencia de una sola fase del tipo Ni_2In hexagonal. La formación de la fase hexagonal coincide con lo reportado para estas aleaciones en bulto [1-4,6,7]. Se obtuvieron los siguientes parámetros de red: (a) para $x = 0.04$, $a = 4.083(1)$ y $c = 5.307(1)$, ($\chi^2=1.91$) y; (b) para $x = 0.11$, $a = 4.085(1)$ Å y $c = 5.306(1)$ ($\chi^2=1.88$). Como es de esperar, los análisis de DSC para estas muestras no muestran ocurrencia de transición estructural alguna.

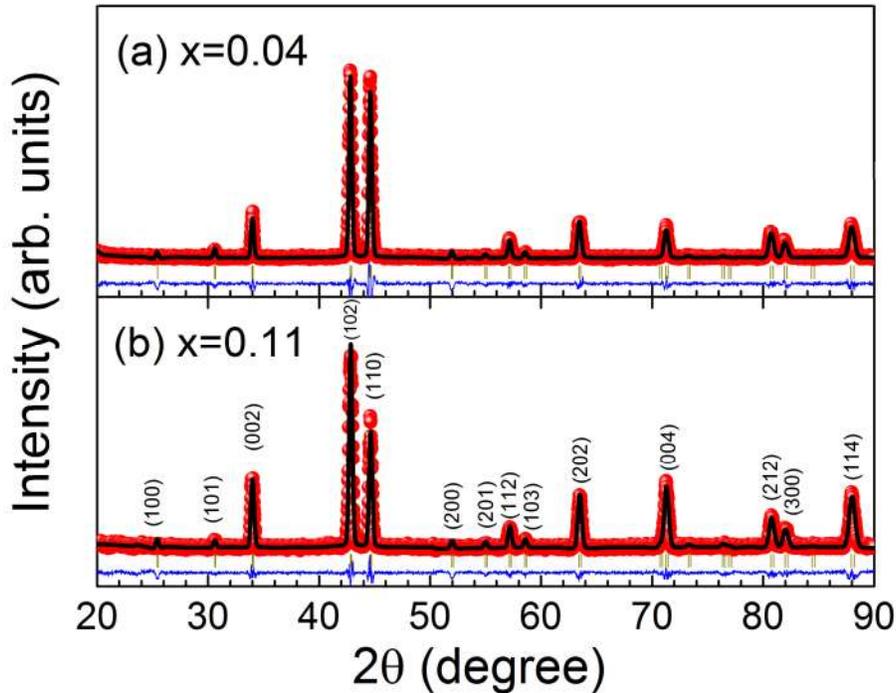


Figura 3.17. Patrones de difracción de polvos de rayos-X a temperatura ambiente para cintas recién solidificadas de las aleaciones $\text{Mn}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{CoGe}$ (a) y $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{CoGe}$ (b). Ambos fueron ajustados en base a una estructura hexagonal tipo Ni_2In ($P63/mmc$) con el programa Fullprof.

Las curvas termomagnéticas a 5 mT para ambas muestras se muestran en las Figuras 3.18. Éstas revelan la existencia de una fase ferromagnética con temperatura de Curie T_C^{hex} de 225 K y 255 K para $x = 0.04$ y 0.11, respectivamente. [17,18].

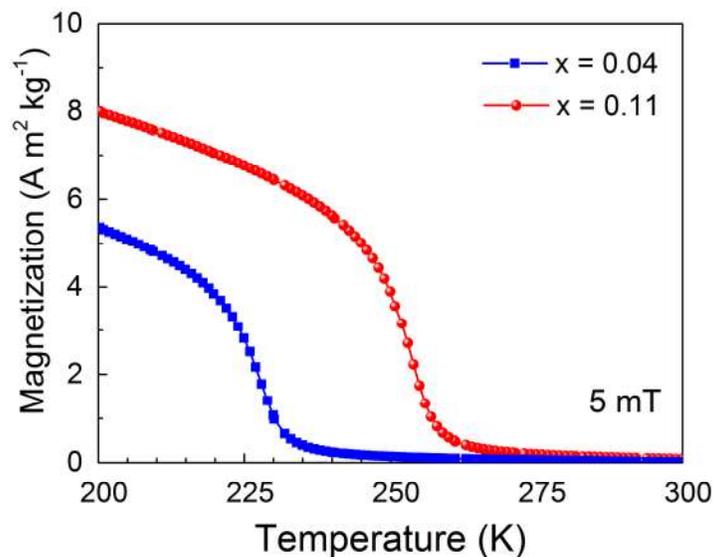


Figura 3.18. Curvas de magnetización con respecto a la temperatura $M(T)$ medidas a un campo de 5 mT para las aleaciones recién solidificadas $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{CoGe}$ con $x = 0.04$ y 0.11.

A continuación se presentan los resultados del estudio hecho para las muestras tratadas a 923 K y 1123 K durante 4 horas, y 1148 K durante 4 horas y 8 horas, respectivamente.

Así mismo vamos a analizar el efecto del tratamiento térmico en la transformación estructural a partir de las curvas calorimétricas y termomagnéticas.

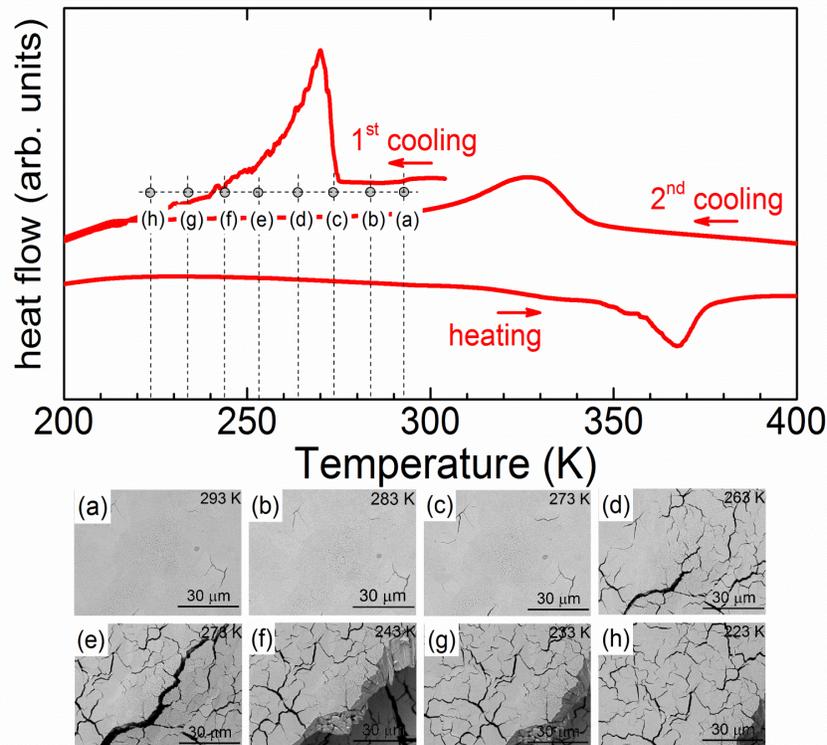


Figura 3.19. Curva DSC del primer enfriamiento, seguida de la primera curva de calentamiento y la segunda de enfriamiento e imágenes SEM a las temperaturas que se señalan para cintas de $Mn_{0.89}Cr_{0.11}CoGe$ tratadas a 923 K. Nótese el agrietamiento progresivo de la muestra durante el descenso de la temperatura en el primer enfriamiento. Las siguientes curvas del análisis enfriamiento del DSC son iguales a la segunda.

En la parte superior la **Figura 3.19** muestra el análisis DSC de las cintas de la aleación $Mn_{0.89}Cr_{0.11}CoGe$ tratada a 923 K. En este aparecen tres curvas: la del primer enfriamiento, seguida de la primera curva de calentamiento y la segunda de enfriamiento. En primer lugar, obsérvese la considerable histéresis térmica que hay entre la primera y segunda curva de enfriamiento (~ 60 K). Este fenómeno se ha denominado en la literatura como “efecto virgen” [28]. El mismo también se ha

observado en otras aleaciones base Mn tales como las de los sistemas MnAs y MnFe(P,X) (X = As, Si, Ge) [28,29]. Los picos de las curvas DSC en enfriamientos y calentamientos subsecuentes poseen las mismas temperaturas de inicio y fin. La secuencia de imágenes SEM demuestra como durante el primer enfriamiento se produce un agrietamiento progresivo en el material lo que puede estar relacionado con la gran diferencia entre el volumen de la celda elemental de la fase hexagonal y ortorrómbica cuando ocurre la transformación martensítica (~ 4 %) [2]. De aquí en adelante la curva DSC en régimen de enfriamiento que se presenta corresponde al segundo enfriamiento.

El análisis conjunto de las curvas calorimétricas [Figura 3.20(a) y 3.21(a)] y de $M(T)$ a bajo [Figura 3.20(b) y 3.21(b)] y alto campo [Figura 3.22(a) y (b)] nos proporcionan información sobre los tratamientos térmicos que conducen para las dos composiciones estudiadas a transformación magneto-estructural acoplada. Los valores de las temperatura de inicio y fin de la transición estructural, la histéresis térmica y la temperatura de Curie de las fases hexagonal y ortorrómbica se recogen en la Tabla 3.2.

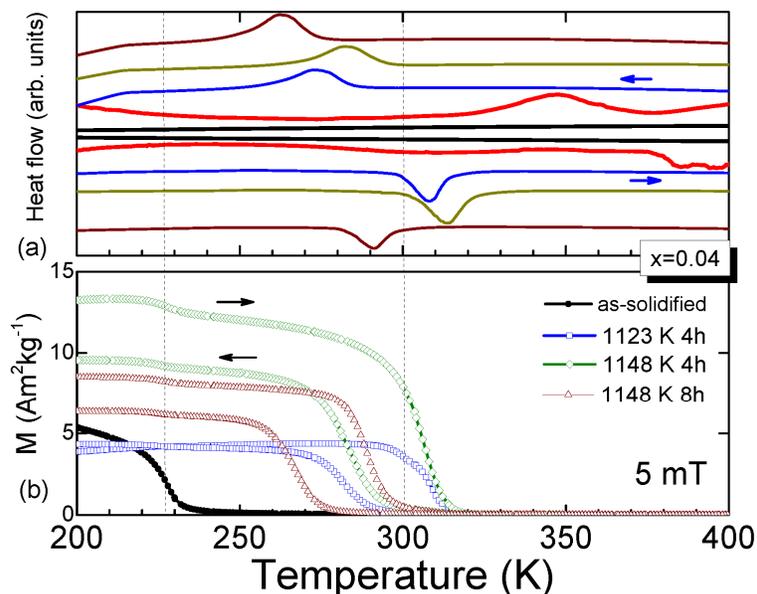


Figura 3.20. Curvas calorimétricas (a) y de magnetización con respecto a la temperatura $M(T)$ a un campo de 5 mT (b), para las cintas de $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Co}_x\text{Ge}$ con $x = 0.04$ recién solidificadas (línea negra) y con diferentes tratamientos térmicos. Las flechas en las figuras indican si la curva corresponde a enfriamiento o calentamiento, mientras que las líneas verticales punteadas indican la T_C^{hex} y la temperatura ambiente (300 K).

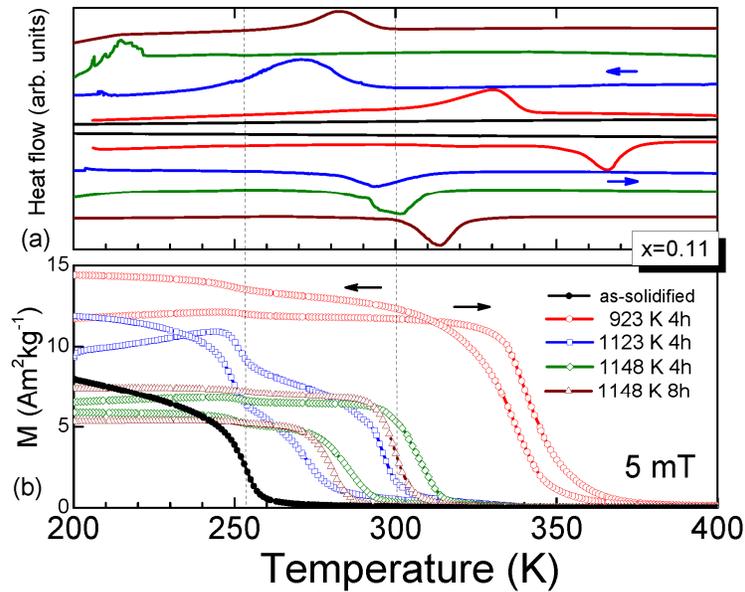


Figura 3.21. Curvas calorimétricas (a) y de magnetización con respecto a la temperatura $M(T)$ a un campo de 5 mT (b), para las cintas de $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{CoGe}$ con $x = 0.11$ recién solidificadas (línea negra) y con diferentes tratamientos térmicos. Las flechas en las figuras indican si la curva corresponde a enfriamiento o calentamiento, mientras que las líneas verticales punteadas indican la T_c^{hex} y la temperatura ambiente (300 K).

Como es de esperar, las curvas DSC para las muestras recién solidificadas no muestran transformación y, por lo tanto, las curvas $M(T)$ a bajo como a alto campo (Figura 3.18) no presentan histéresis térmica. De las curvas $M(T)$ a alto campo se ve que la magnetización de saturación de la fase hexagonal es inferior a la de la fase ortorrómbica.

Como muestra la Figura 3.22(a) (para la aleación $\text{Mn}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{CoGe}$) después del tratamiento térmico de 923 K 4 horas se produce un aumento considerable en la magnetización de saturación como consecuencia de la formación de la fase ortorrómbica. Sin embargo, cuando la temperatura del tratamiento aumenta a 1123 K, se observa la aparición de histéresis térmica entre las curvas en régimen de calentamiento y enfriamiento lo que refleja la ocurrencia de transformación magneto-estructural acoplada; este efecto se repite con los demás tratamientos térmicos a 1148 K pero las temperaturas de transformación varían. Para la aleación $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{CoGe}$ el análisis es similar; las únicas diferencias radican en

las temperaturas a las que ocurre la transformación, así como en la magnetización de saturación de las fases hexagonal y ortorrómbica. Ambas alcanzan valores superiores con respecto a la aleación con $x = 0.04$.

De la [Tabla 3.2](#) podemos ver que las temperaturas de la transición estructural varían. Por ejemplo para $x = 0.04$ (0.11) A_S , varía de 298 K a 291 K (247 K a 298 K) cuando la temperatura del tratamiento térmico aumenta de 1123 K a 1148 K, respectivamente. Y también varía con el aumento del tiempo de tratamiento. Esto indica que las temperaturas de transformación no son sólo sensibles a la composición química (en este caso el contenido de Cr), sino también la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico.

El escalón que muestran algunas curvas $M(T)$ a bajo campo a una temperatura cercana a T_C^{hex} para las muestras tratadas térmicamente denota la presencia de cierta fracción de la fase hexagonal y apunta a que la transformación estructural no es completa.

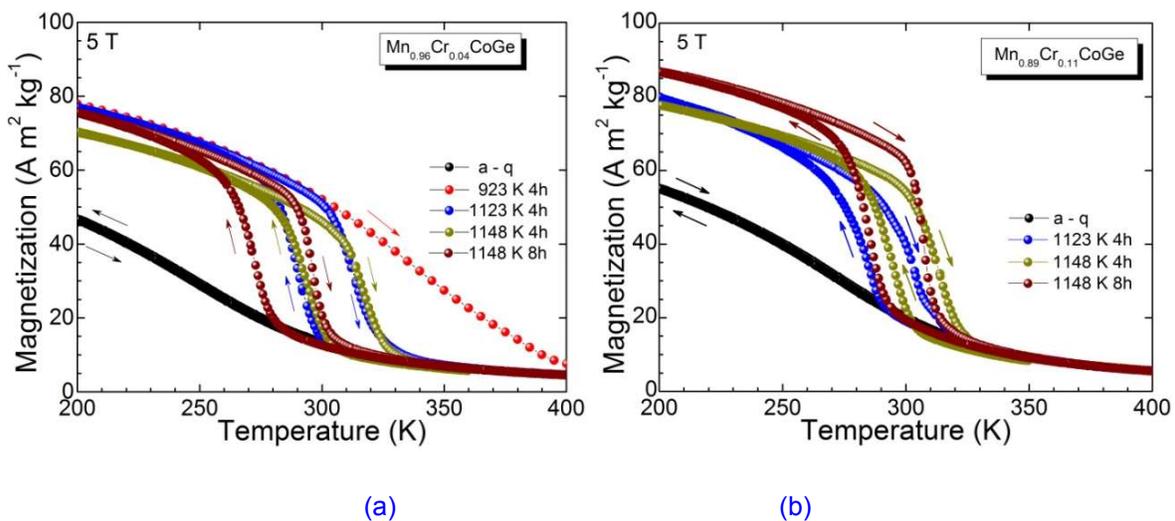


Figura 3.22. Curvas de magnetización con respecto a la temperatura $M(T)$ a un campo de 5 T, para las cintas de $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{CoGe}$ con $x = 0.04$ (a) y 0.11 (b) recién solidificadas (a-q) y con diferentes tratamientos térmicos. Las flechas en las figuras indican si la curva corresponde a enfriamiento o calentamiento.

Temp. de tratamiento	T_C^{hex} (K)	T_C^{orto} (K)	M_S (K)	M_f (K)	A_S (K)	A_f (K)	ΔT_{hys}^* (K)
Mn_{0.96}Cr_{0.04}CoGe							
923 K 4h	225	-	337	266	319	374	37
1123 K 4h	225	-	285	255	298	315	30
1148 K 4h	225	-	295	269	301	324	29
1148 K 8h	225	-	274	249	281	299	25
BULTO**							
1123 K 120 h	-	-	320	301	313	330	10
Mn_{0.89}Cr_{0.11}CoGe							
923 K 4h	255	315	342	308	347	377	35
1123 K 4h	255	315	222	210	290	312	30
1148 K 4h	255	315	263	222	251	286	23
1148 K 8h	255	315	295	273	301	321	26
BULTO**							
1123 K 120 h	-	-	270	288	301	282	12

* $\Delta T_{\text{hys}} = (A_f - M_S)$. **Tomado de las referencias [15,28]. (Estimadas a partir de las curvas de magnetización reportadas)

Tabla 3.2. Temperaturas de inicio y fin de la transformación martensítica (determinadas por DSC), histéresis térmica ΔT_{hyst} y temperaturas de transición magnética para las fases hexagonal y ortorrómbica, T_C^{hex} y T_C^{orto} , para aleaciones Mn_{0.96}Cr_{0.04}CoGe y Mn_{0.89}Cr_{0.11}CoGe tratadas a diferentes temperaturas de tratamiento térmico

A continuación se presenta el análisis por DRX para las muestras tratadas de ambas composiciones.

Los patrones de difracción de polvos obtenidos de las cintas con ambas composiciones a temperatura ambiente se presentan en las Figuras 3.23 y 3.24, mientras que en la Tabla 3.3 se reportan los parámetros de red obtenidos a partir del ajuste de los mismos. Los patrones fueron ajustados mediante el programa Fullprof en base a las estructuras hexagonal tipo Ni₂In con grupo espacial *P63/mmc* y ortorrómbica tipo TiNiSi con grupo espacial *Pnma*. Los factores de ajuste se recogen en el Anexo III.

En la Figura 3.23(a) se presentan los patrones de difracción tomados de las cintas tratadas a 923 K para la aleación Mn_{0.96}Cr_{0.04}CoGe (recuérdese que todos los patrones de ambas figuras son a temperatura ambiente). Nótese que éstos revelan la presencia de dos fases. La fase hexagonal del tipo Ni₂In (cuyos picos de

difracción aparecen marcados con la letra H) presentó parámetros de red $a = 4.089(3) \text{ \AA}$ y $c = 5.306(5) \text{ \AA}$. Mientras que para la fase ortorrómbica del tipo TiNiSi los parámetros de red determinados fueron $a = 5.967(4) \text{ \AA}$, $b = 3.816(3) \text{ \AA}$ y $c = 7.043(5) \text{ \AA}$ (los picos de difracción aparecen marcados con la letra O). La concentración en volumen para ambas fases determinada por el método de Rietveld fue de 13 % y 87 %, respectivamente. El factor de ajuste fue de $\chi^2 = 2.3$. Esta composición de fases concuerda cualitativamente con los análisis DSC en régimen de enfriamiento a temperatura ambiente [Figura 3.20(a)].

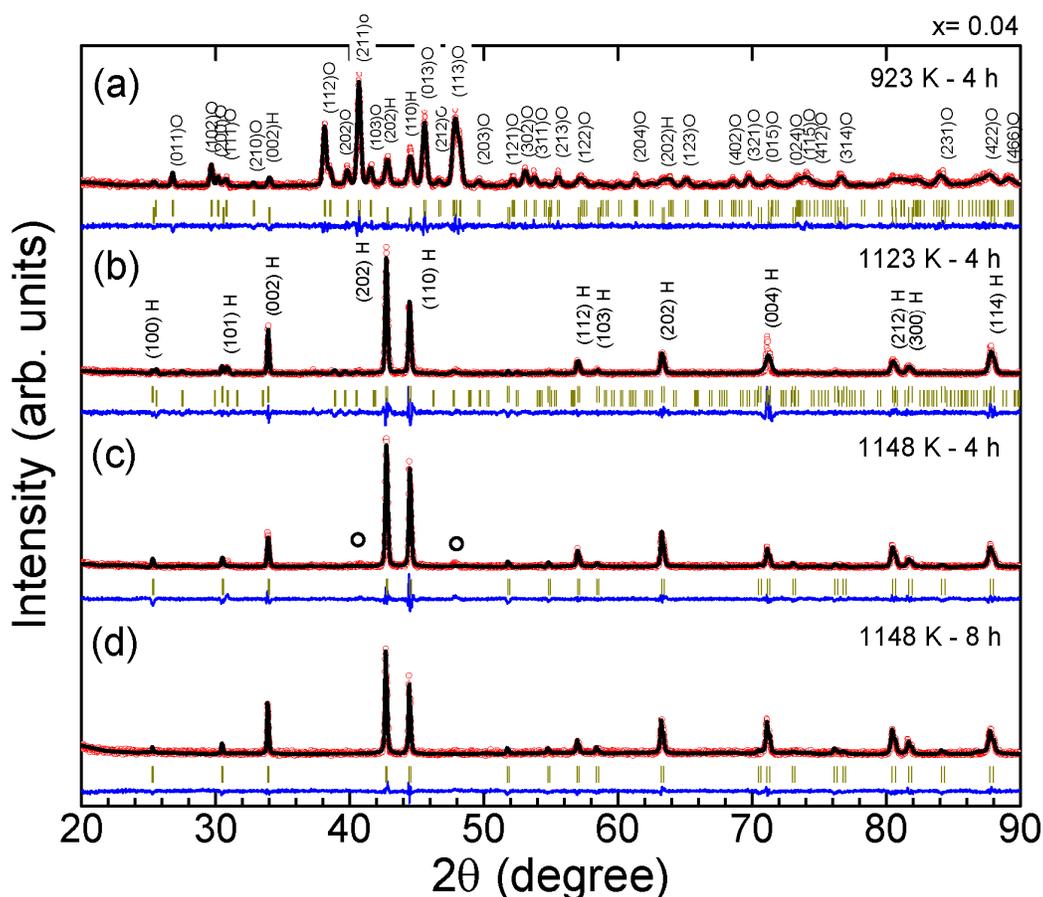


Figura 3.23. Patrones de difracción de polvos de rayos-X a temperatura ambiente para cintas de la aleación $\text{Mn}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{CoGe}$ tratadas térmicamente a diferentes temperaturas: (a) 923 K durante 4 horas; (b) 1123 K durante 4 horas; (c) 1148 K durante 4 horas, y; (d) 1148 K durante 8 horas. Estos fueron ajustados con el programa Fullprof en base las estructuras hexagonal tipo Ni_2In ($P63/mmc$; picos indicados por la letra H) y ortorrómbica tipo TiNiSi ($Pnma$; picos indicados por la letra O). Los resultados del ajuste aparecen en el Anexo III.

En la [Figura 3.23\(b\)](#) aparece el patrón de difracción las cintas de la aleación $\text{Mn}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{CoGe}$ tratadas a 1123 K. Al igual que en el caso anterior la indexación revela también la presencia de la fase hexagonal del tipo Ni_2In con parámetros de red $a = 4.088(9)$ y $c = 5.306(1)$, pero su concentración es del 98 % en volumen. Por su parte, en el ajuste incluimos también a la fase ortorrómbica del tipo TiNiSi que presentó parámetros de red $a = 5.82(1)$, $b = 3.67(2)$ y $c = 6.99(4)$, y aparece con una concentración muy baja: 2% en volumen. La presencia de las dos fases concuerda con el análisis DSC [[Figura 3.20\(a\)](#)] en régimen de enfriamiento a temperatura ambiente.

En la [Figura 3.23\(c\)](#) aparece el patrón de difracción las cintas tratadas a 1148 K durante 4 horas. Éste se ajustó sobre la base una sola fase hexagonal del tipo Ni_2In y parámetros de red $a = 4.089(1)$ Å, $c = 5.312(1)$ Å ($\chi^2 = 2.0$). La presencia de una sola fase concuerda con los análisis DSC [[Figura 3.20\(a\)](#)] en régimen de enfriamiento a temperatura ambiente.

En la [Figura 3.23\(d\)](#) se grafica el patrón de difracción de las cintas tratadas a 1148 K durante 8 horas. Se observa la presencia de una sola fase hexagonal del tipo Ni_2In , con parámetros de red $a = 4.086(3)$ Å, y $c = 5.308(1)$ Å ($\chi^2 = 1.6$). La presencia de una sola fase concuerda con los análisis DSC en régimen de enfriamiento a temperatura ambiente [[Figura 3.20\(a\)](#)].

La [Figura 3.24\(a\)](#) muestra los difractogramas de rayos X de la aleación $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{CoGe}$ a temperatura ambiente después de un tratamiento térmico de 923 K durante 4 horas, se detectan también las fases hexagonal con parámetros de red $a = 4.084(2)$ Å y $c = 5.310(2)$ Å y concentración en volumen de 86 %, y la fase es ortorrómbica del tipo TiNiSi con parámetros de red $a = 5.951(2)$ Å, $b = 3.818(1)$ Å y $c = 7.042(3)$ Å, y una concentración en volumen de 14% ($\chi^2 = 2.8$).

La [Figura 3.24\(b\)](#) muestra el patrón de difracción de rayos X de la aleación $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{CoGe}$ a temperatura ambiente después de un tratamiento térmico de 1128 K, se observa sólo la presencia de la fase hexagonal con parámetros de red

$a = 4.082(2)\text{\AA}$ y $c = 5.306(2)\text{\AA}$. Esto concuerda con lo que indica la curva DSC en régimen de enfriamiento a temperatura ambiente [Figura 3.21(a)].

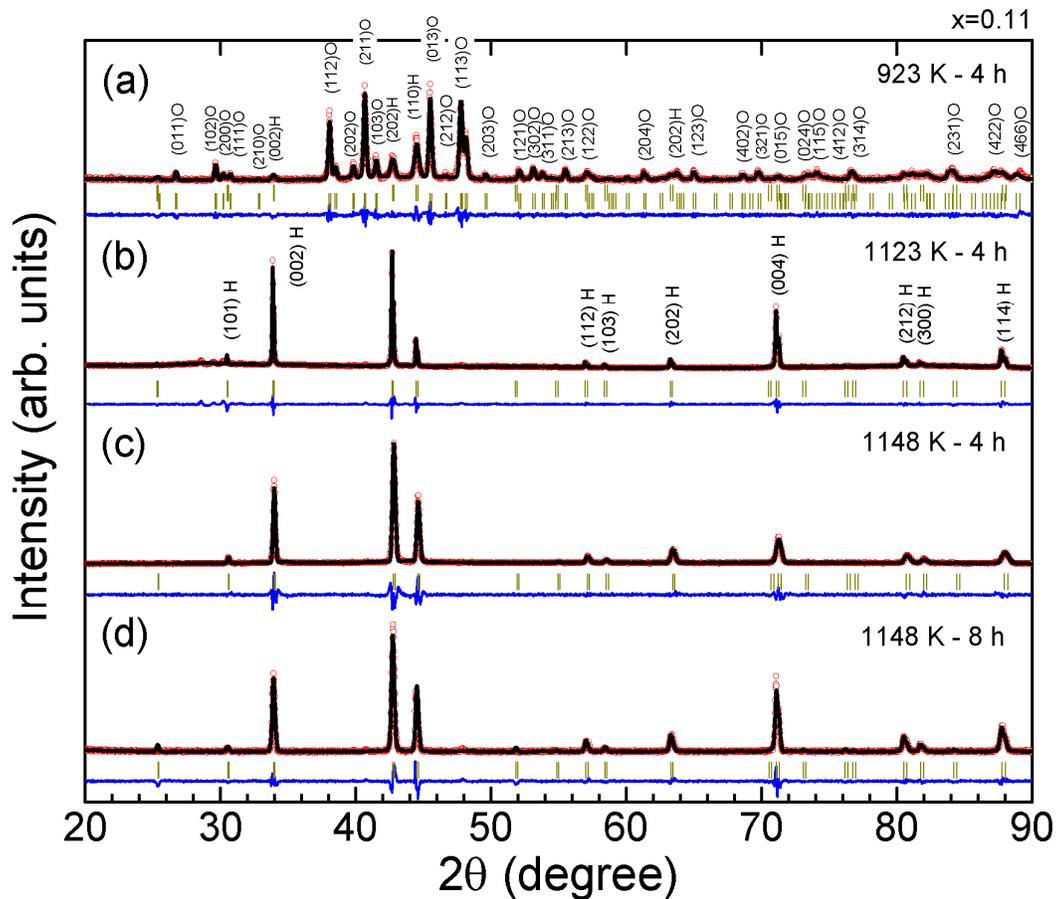


Figura 3.24. Patrones de difracción de polvos de rayos-X a temperatura ambiente para cintas de la aleación $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{CoGe}$ tratadas térmicamente a diferentes temperaturas: (a) 923 K durante 4 horas; (b) 1123 K durante 4 horas; (c) 1148 K durante 4 horas, y; (d) 1148 K durante 8 horas. Estos fueron ajustados con el programa Fullprof en base las estructuras hexagonal tipo Ni_2In ($P63/mmc$; picos indicados por la letra H) y ortorrómbica tipo TiNiSi ($Pnma$; picos indicados por la letra O). Los resultados del ajuste aparecen en el Anexo III.

La Figura 3.24(c) muestra los difractogramas de rayos X de la aleación $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{CoGe}$ a temperatura ambiente después tratada a 1148 K durante 4 horas. En este caso se observa la presencia de una fase hexagonal con parámetros de red $a = 4.087(2)\text{\AA}$, y $c = 5.304(3)\text{\AA}$ ($\chi^2 = 2.3$).

La [Figura 3.24\(d\)](#) muestra el difractograma de la aleación $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{CoGe}$ tratada a 1148 K durante 8 horas. Sólo aparece la fase hexagonal con parámetros de red $a = 4.083(1) \text{ \AA}$, $c = 5.309(1) \text{ \AA}$ ($\chi^2 = 2.6$).

Temp. de tratamiento	Fase Hexagonal			Fase Ortorrónica			% en vol.
	a (Å)	c (Å)	% en vol.	a (Å)	b (Å)	c (Å)	
$\text{Mn}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{CoGe}$							
a-q	4.083(1)	5.307(1)	100	-	-	-	-
923 K 4h	4.089(3)	5.306(5)	87	5.967(4)	3.816(3)	7.043(5)	13
1123 K 4h	4.088(9)	5.306(1)	98	5.82(1)	3.67(2)	6.99(4)	2
1148 K 4h	4.089(1)	5.312(1)	100	-	-	-	-
1148 K 8h	4.086(3)	5.308(1)	100	-	-	-	-
$\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{CoGe}$							
a-q	4.085(1)	5.306(1)	100	-	-	-	-
923 K 4h	4.084(2)	5.310(2)	86	5.951(2)	3.818(1)	7.042(3)	14
1123 K 4h	4.082(2)	5.306(2)	100	-	-	-	-
1148 K 4h	4.087(2)	5.304(3)	100	-	-	-	-
1148 K 8h	4.083(1)	5.309(1)	100	-	-	-	-

Tabla 3.3 Parámetros de red calculados a partir del ajuste con el programa Fullprof de los difractogramas tomados a temperatura ambiente para las aleaciones $\text{Mn}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{CoGe}$ y $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{CoGe}$ recién solidificadas (a-q) y después de diferentes tratamientos térmicos. No se reportan los parámetros de celda en los papers de en la tesis para estas dos aleaciones.

Como parte del presente trabajo se hicieron estudios de difracción de rayos X en función de la temperatura que sirvieron para confirmar que la transformación estructural ocurre entre las dos estructuras antes señaladas. A modo de ejemplo, en la [Figura 3.25\(a\)](#) se muestran el patrón de difracción a temperatura ambiente de la cinta $\text{Mn}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{CoGe}$ con tratamiento térmico de 1148 K durante 4 horas. Éste muestra la presencia de la fase hexagonal con parámetros de red $a = 4.089(1) \text{ \AA}$ y $c = 5.312(1) \text{ \AA}$ ($\chi^2 = 2.0$) lo que coincide con lo indicado por las

curvas DSC y $M(T)$ en enfriamiento (Figura 3.20). En la Figura 3.25(b) se muestra cómo cambia el patrón de difracción a temperatura ambiente de las mismas cintas después de enfriadas hasta una temperatura de 193 K y calentadas nuevamente hasta la temperatura ambiente. Nótese que, en concordancia también con las curvas DSC y $M(T)$ pero ahora en calentamiento, se detectan dos fases, la hexagonal con parámetros de red muy cercanos a los anteriores ($a = 4.089(3) \text{ \AA}$, $c = 5.314(4) \text{ \AA}$) y un porcentaje en volumen de 22 %, y la fase ortorrómbica con parámetros de red $a = 5.950(6) \text{ \AA}$, $b = 3.821(3) \text{ \AA}$ y $c = 7.051(6) \text{ \AA}$ y un porcentaje en volumen del 78 %.

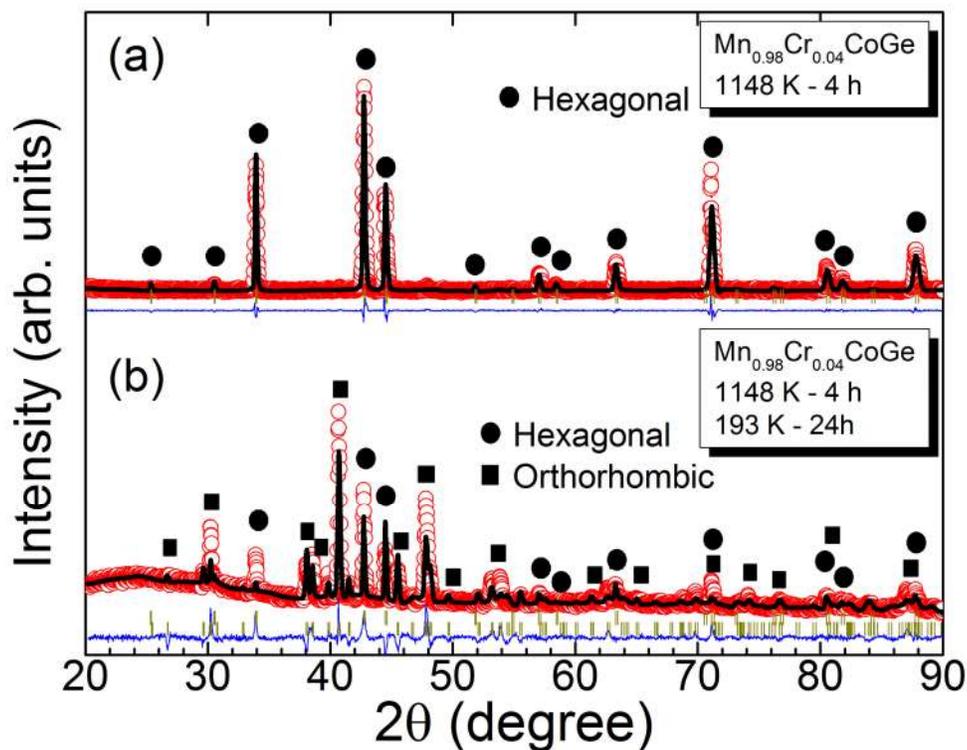


Figura 3.25. Patrones de difracción de rayos X a temperatura ambiente de las cintas $\text{Mn}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{CoGe}$ después del tratamiento a 1148 K durante 4 horas (a) en que se identifica la presencia de la fase hexagonal (cuyas líneas aparecen señaladas por los círculos negros) y después de permanecer a 193 K durante 24 horas (b). En este último se identifica la fase hexagonal (círculos negros) y la fase ortorrómbica (cuadros negros).

En la [Figura 3.26](#) se presentan en una misma gráfica los dos difractogramas ya discutidos junto con las curvas DSC y $M(T)$ a 5 mT; nótese la concordancia entre las curvas DSC y la caída de magnetización como resultado del acople entre la transición estructural y magnética. Cabe mencionar que la transformación martensítica no es total, ya que siempre se conserva una fracción de fase hexagonal; esto lo revela el pequeño escalón que muestra la curva $M(T)$ a aproximadamente 225 K ya que esta temperatura coincide con T_C^{hex} (según muestra la [Figura 3.17](#)).

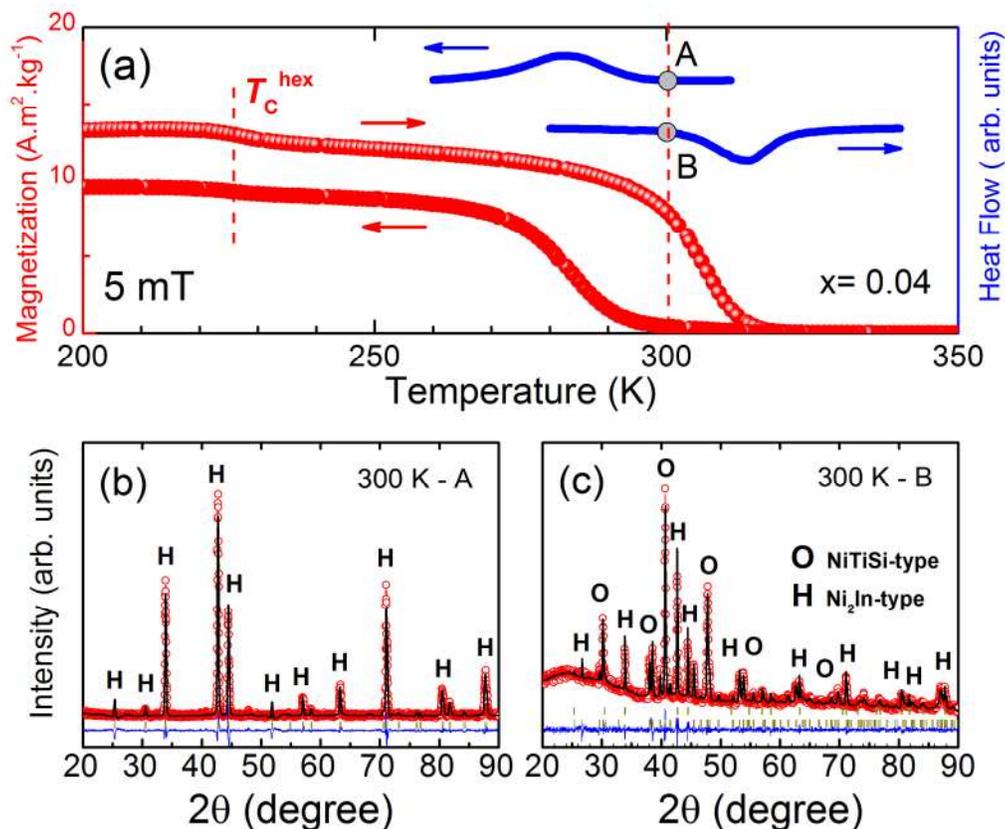


Figura 3.26. Curvas de DSC (línea azul), y de magnetización en función de la temperatura a 5 mT (círculos rojos) para cintas de composición $\text{Mn}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{CoGe}$ tratadas a 1148 K durante 4 horas (a). Los gráficos (b) y (c) son los patrones de difracción de rayos X de polvo a temperatura ambiente para la muestra templada en agua desde 1148 K y enfriada hasta 193 K y calentada hasta temperatura ambiente, respectivamente (puntos A y B en la curva de DSC). Las líneas verticales punteadas indican la T_C^{hex} y la temperatura ambiente (300 K), respectivamente.

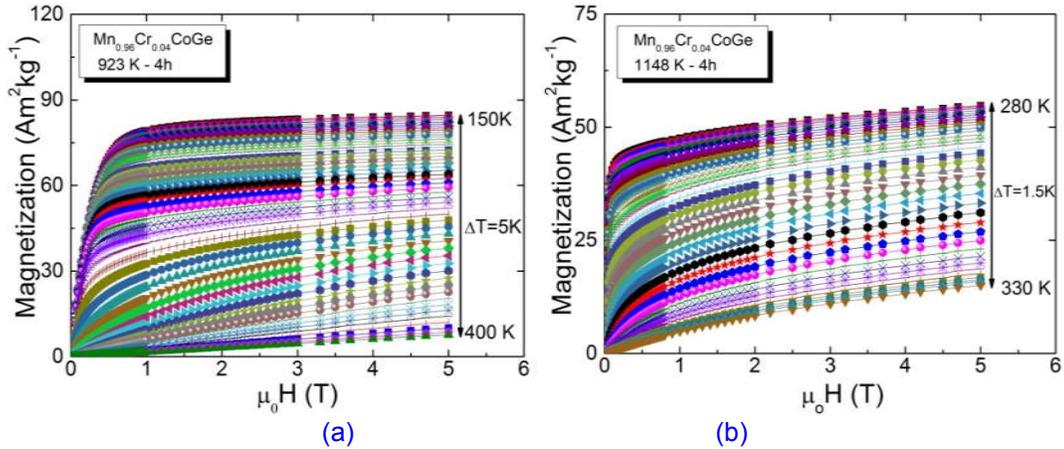


Figura 3.27. Isothermas de magnetización medidas hasta $\mu_0 H_{\max} = 5$ T para muestras de $\text{Mn}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{CoGe}$ tratadas a 923 K (a) y 1148 K (b), durante 4 horas.

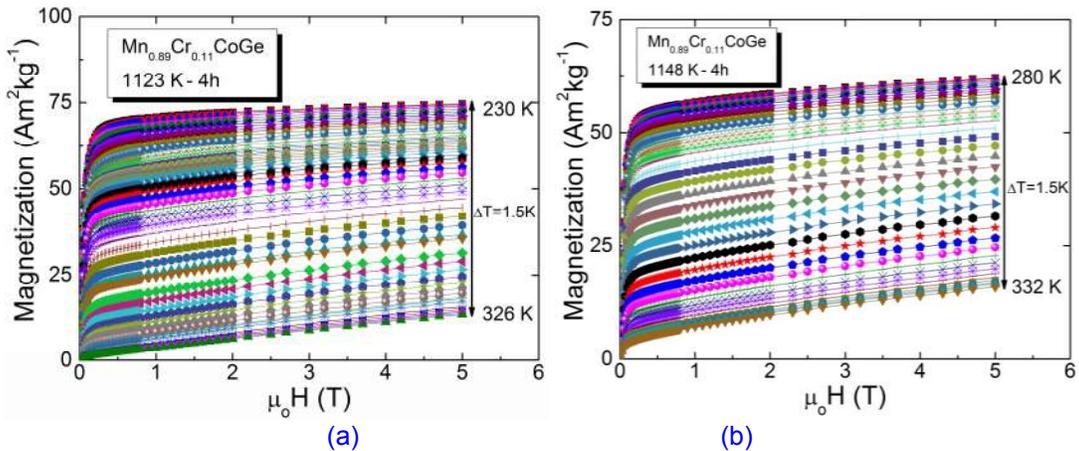


Figura 3.28. Isothermas de magnetización medidas hasta $\mu_0 H_{\max} = 5$ T para muestras de $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{CoGe}$ tratadas a 1123 K (a) y 1148 K (b), durante 4 horas.

En las Figuras 3.27 y 3.28 se muestra la forma típica de las isothermas de magnetización para muestras de aleaciones tratadas a diferentes temperaturas. Éstas han sido medidas para la transformación estructural en calentamiento, es decir, en el caso de las muestras tratadas siguiendo a transformación *fase-ortorrómbica* \rightarrow *fase-hexagonal*. A partir de estas curvas se obtuvieron las curvas $\Delta S_T(T)$ que se reportan a continuación. El protocolo de medición escogido para medir cada isoterma asegura que estas se miden siempre siguiendo el sentido de la transformación (i.e., *ortorrómbica* \rightarrow *hexagonal*).

Las curvas $\Delta S_T(T)$ obtenidas para muestras con diferentes tratamientos térmicos se presenta en las Figuras 3.29(a) y (b), mientras que los valores de las magnitudes magnetocalóricas obtenidas se resumen en la Tabla 3.3. Los valores más altos de $|\Delta S_T^{\max}|$ se obtienen para las muestras con transformación magnetoestructural acoplada. Sin embargo, estos son inferiores a los obtenidos para muestras en bulto [17,18]¹, aún cuando es importante observar que las curvas son más anchas dado que la variación de la magnetización de las cintas es menos abrupta.

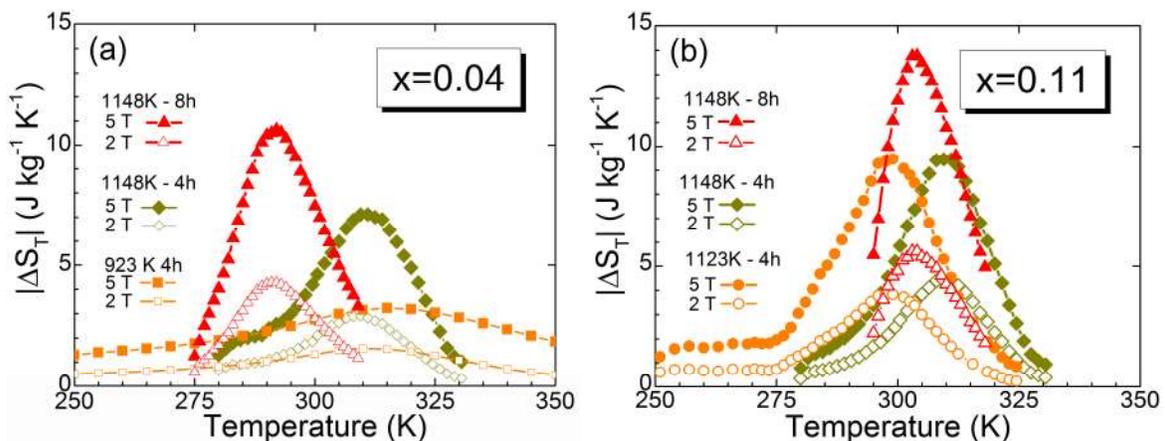


Figura 3.29 Curvas de $\Delta S_T(T)$ para $\mu_0\Delta H = 2$ T (símbolos abiertos) y 5 T (símbolos cerrados) para: (a) cintas de $\text{Mn}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{CoGe}$ tratadas térmicamente a 923 K (símbolos naranja), 1148 K – 4 h (símbolos verdes), 1148 K – 8 h (símbolos rojos); (b) cintas de la aleación $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{CoGe}$ tratadas térmicamente a 1123 K – 4 h (símbolos naranja), 1148 K – 4 h (símbolos verdes) y 1148 K – 8 h (símbolos rojos).

Las Figuras 3.30(a) y (b) muestran como varían las capacidades de refrigeración calculadas a partir de las curvas de variación de entropía, para la aleación $\text{Mn}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{CoGe}$ tratada a 923 K durante 4 horas, y a 1148 K durante 4 horas, respectivamente. Mientras que en las Figura 3.31(a) y (b) muestran como varían las capacidades de refrigeración calculadas a partir de las curvas de variación de

¹ Es importante decir que en el caso de las muestras en bulto no se reporta el protocolo térmico empleado para medir las isotermas de magnetización lo cual introduce la incertidumbre de si los valores reportados son estrictamente correctos.

entropía, para la aleación $Mn_{0.89}Cr_{0.11}CoGe$ tratada a 1123 K y 1148 K durante 4 horas

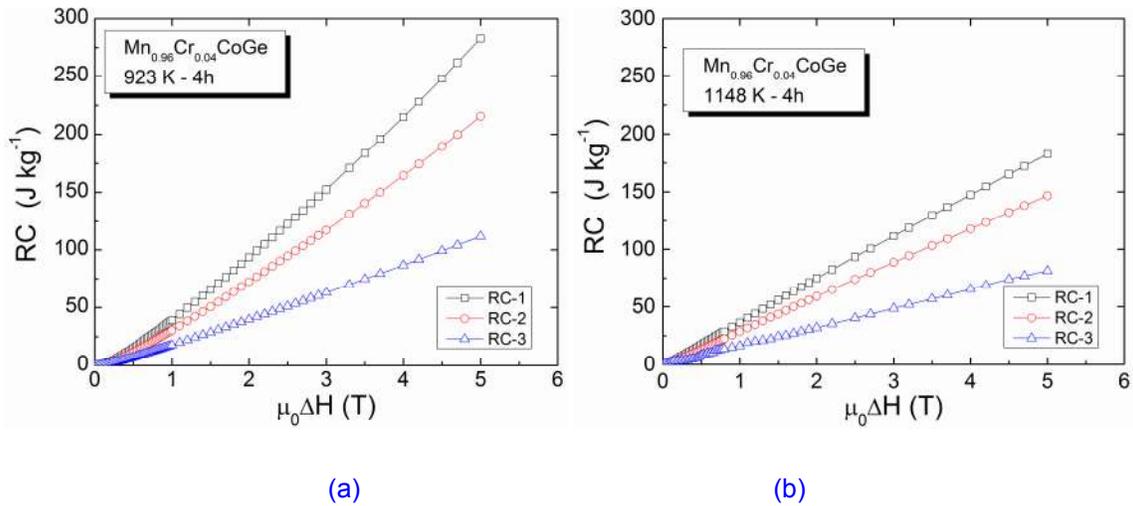


Figura 3.30 Curvas de capacidad de refrigeración ($RC-1$, $RC-2$ y $RC-3$) para la aleación $Mn_{0.96}Cr_{0.04}CoGe$ en función de la variación de campo aplicado para muestras tratadas a 923 K (a) y 1148 K (b) durante 4 horas.

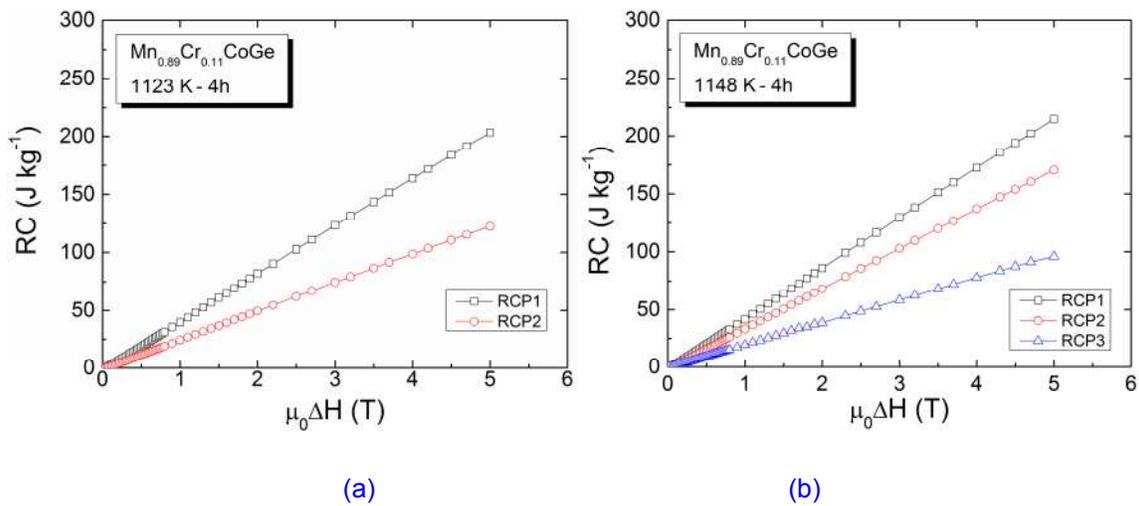


Figura 3.30 Curvas de la capacidad de refrigeración ($RC-1$, $RC-2$ y $RC-3$) para la aleación $Mn_{0.89}Cr_{0.11}CoGe$ en función de la variación de campo aplicado para muestras tratadas a 1123 K (a) y 1148 K (b) durante 4 horas.

Temp. de tratamiento	$ \Delta S_T^{\max} $		δT_{FWHM}		RC-1		RC-2		RC-3	
	2T	5T	2T	5T	2T	5T	2T	5T	2T	5T
Mn_{0.96}Cr_{0.04}CoGe										
a-q	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
923 K 4h	1.5	3.2	60	88	93	283	72	215	39	111
1123 K 4h	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1148 K 4h	2.9	7.1	25	25	74	182	58	146	31	81
1148 K 8h	4.2	10.4	22	22	93	235	73	185	-	-
BULTO*										
1123 K 120 h	11.6	28.5	8	8	93	228	-	-	-	-
Mn_{0.89}Cr_{0.11}CoGe										
a-q	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
923 K 4h	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1123 K 4h	3.8	9.4	21	21	82	203	49	122	-	-
1148 K 4h	3.8	9.4	22	23	85	214	68	170	38	96
1148 K 8h	5.6	13.7	18	13	106	267	85	214	-	-
BULTO*										
1123 K 120 h	11	27.7	7.3	7.34	81	203	-	-	-	-

* Tomado de las referencias [17,28].

Tabla 3.4. Valores máximos de $|\Delta S_T^{\max}|$ y de las capacidades de refrigeración para muestras tratadas térmicamente a diferentes temperaturas para las aleaciones Mn_{0.96}Cr_{0.04}CoGe y Mn_{0.89}Cr_{0.11}CoGe.

3.4 Conclusiones del capítulo.

El estudio realizado en el presente capítulo nos permitió llegar a las siguientes conclusiones:

- a) Las cintas policristalinas recién solidificadas de Mn_{0.96}Cr_{0.04}CoGe y Mn_{0.89}Cr_{0.11}CoGe son monofásicas y cristalizan en fase hexagonal ferromagnética con estructura cristalina del tipo Ni₂In (grupo espacial *P6₃/mmc*). Después del tratamiento térmico, a una temperatura relativamente baja (923 K) y un tiempo corto en comparación con las muestras en bulto, todas las muestras presentan transformación martensítica. Para tratamiento a temperaturas iguales o superiores a 1123 K la transformación es magneto-estructural acoplada. Dando lugar a una variación de o caída de magnetización que resulta en un aumento en la variación de entropía total.

- b) Se observó el llamado “efecto virgen” en las cintas y se reveló cómo la primera transformación martensítica produce un agrietamiento progresivo de las mismas llevando a su pulverización. Si se realizan posteriores procesos de enfriamiento-calentamiento, las temperaturas de transformación no cambian.
- c) Para todas las muestras tratadas térmicamente los patrones de rayos X muestran que la transformación martensítica es incompleta, quedando siempre una pequeña fracción de la fase hexagonal sin transformar (que se detecta en las curvas $M(T)$ a bajo campo). Como es de esperar, esto afecta el valor de $|\Delta S_T^{\max}|$ ya que la variación de la magnetización en la región de la transición es menor.
- d) Las temperaturas de la transición estructural pueden ser ajustadas mediante el contenido de Cr, y la temperatura y tiempo del tratamiento térmico lo que permite sintonizarla entre las temperaturas de Curie de las fases hexagonal y ortorrómbica, obteniéndose un acoplamiento entre la transición estructural y magnética.
- e) Los valores más altos de $|\Delta S_T^{\max}|$ obtenidos para las cintas ($|\Delta S_T^{\max}| \sim 10.4 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ para $x=0.04$ y $|\Delta S_T^{\max}| \sim 13.7 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ para $x=0.11$ y $\mu_0\Delta H = 5 \text{ T}$) son inferiores a lo reportado para sus contrapartes en bulto [17,18], esto se explica porque la caída de magnetización es menos abrupta y porque la fase hexagonal no se transforma completamente en la ortorrómbica.

3.5 Referencias bibliográficas.

- [1] L. Castelliz, *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, **84**, 765 (1953).
- [2] V. Johnson, *Inorg. Chem.* **14**, 1117 (1975).
- [3] S. Lin, O. Tegus, E. Bruck, W. Dagula, T.J. Gortenmulder, and K.H.J. Buschow, *IEEE Trans. Magn.* **42**, 3776 (2006).
- [4] Y. K. Fang, C. C. Yeh, C. W. Chang, W. C. Chang, M. G. Zhu, and W. Li, *Scr. Mater.* **57**, 453 (2007).
- [5] Fang Yi-Kun, Jia-Chun Yeh, Wen-Cheng Chang, Xiu-Mei Li, and Wei Li, *J. Magn. Mater.* **321**, 3053 (2009).

- [6] Sheng-Can Ma, Dun-Hui Wang, Hai-Cheng Xuan, Ling-JiaShen, Qing-Qi Cao, and You-Wei Du, *Chinese Physics B.* **20**, 087502 (2011).
- [7] J. Liu, K. Skokov, and O. Gutfleisch, *Scr. Mater.* **66**, 642 (2012).
- [8] C.F. Sánchez-Valdés, J.L. Sánchez Llamazares, H. Flores-Zúñiga, D. Ríos-Jara, P. Alvarez-Alonso, P. Gorria, *Scr. Mater.* **69**, 211 (2013).
- [9] W. Jeitschko, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **31**, 1187 (1975).
- [10] A. Szytuła, A.T. Pędziwiatr, Z. Tomkowicz, and W. Bażela, *J. Magn. Magn. Mater* **25**, 176 (1981).
- [11] S. Kaprzyk, and S. Niziol. *J. Magn. Magn. Mater.* **87**, 267 (1990).
- [12] Keiichi Koyama, Masanari Sakai, Takeshi Kanomata, and Kazuo Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 8036 (2004).
- [13] Jian-Tao Wang, Ding-Sheng Wang, Changfeng Chen, O. Nashima, T. Kanomata, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 262504 (2006).
- [14] P. E. Markin, N. V. Mushnikov, V. I. Khrabrov, and M. A. Korotin, *The Phys. MET. Metallography* **106**, 481 (2008).
- [15] K. G. Sandeman, R. Daou, S. Özcan, J. H. Durrell, N. D. Mathur, and D. J. Fray, *Phys. Rev. B* **74**, 224436 (2006).
- [16] J. B. A. Hamer, R. Daou, S. Özcan, N. D. Mathur, D. J. Fray, and K. G. Sandeman, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 3535 (2009).
- [17] N. T. Trung, V. Biharie, L. Zhang, L. Caron, K. H. J. Buschow, and E. Brück, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 162507 (2010).
- [18] N. T. Trung, L. Zhang, L. Caron, K. H. J. Buschow, and E. Brück, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 172504 (2010).
- [19] Luana Caron, N. T. Trung, and E. Brück, *Phys. Rev. B* **84**, 020414 (2011).
- [20] S. C. Ma, Y. X. Zheng, H. C. Xuan, L. J. Shen, Q. Q. Cao, D. H. Wang, Z. C. Zhong, and Y. W. Du, *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 135 (2012).
- [21] E. Yüzüak, G. Durak, I. Dincer, and Y. Elerman, *J. Alloys Compd.* **541**, 256 (2012).
- [22] G. J. Li, E. K. Liu, H. G. Zhang, Y. J. Zhang, J. L. Chen, W. H. Wang, H. W. Zhang, G. H. Wu, and S. Y. Yu, *J. Magn. Magn. Mater* **332**, 146 (2013).

- [23] Z. C. Zhong, D. Hou, S. C. Ma, Y. L. Huang, Y. Su, Y. H. Hou, G. Song, and J. Zhou, *J. Alloys Compd.* **593**, 106 (2014).
- [24] S. C. Ma, Y.H. Liu, C.W. Shih, Y.I. Lee, and W.C. Chang, *J. Magn. Magn. Mater* **357**, 41 (2014).
- [25] J. Liu, T. Gottschall, K.P. Skokov, J.D. Moore, and O. Gutfleisch, *Nat. Mater.* **11**, 620 (2012).
- [26] V. Provenzano, A.J. Shapiro, and R.D. Shull, *Nature* **429**, 853 (2004).
- [27] J. Torrens-Serra, C. A. Biffi, R. Santamarta, V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, A. Tuissi, and E. Cesari, *Mater. Charact.* **93**, 24 (2014).
- [28] N.T. Trung, First-order Phase Transitions and Giant Magnetocaloric Effect, Technische Universiteit Delft (Thesis), 2010.
- [29] D. T. Cam Thanh, E. Brück, O. Tegus, J. C. P. Klaasse, T. J. Gortenmulder, and K. H. J. Buschow, *J. Appl. Phys.*, **99**, 08Q107 (2006).
- [30] K.A. Gschneidner, Y. Mudryk, and V.K. Pecharsky, *Scr. Mater.* **67** 572 (2012).
- [31] J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B* **192**, 55 (1993).
- [32] P. Gorria, J.L. Sánchez Llamazares, P. Álvarez, M.J. Pérez, J. Sánchez Marcos, and J.A. Blanco, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 192003 (2008).
- [33] E. K. Liu, W. Zhu, L. Feng, J. L. Chen, W. H. Wang, G. H. Wu, H. Y. Liu, F. B. Meng, H. Z. Luo, and Y. X. Li, *Europhys. Lett.* **91**, 17003 (2010).

CAPÍTULO 4. EFECTO MAGNETOCALÓRICO EN CINTAS DE ALEACIONES $\text{MnNiGe}_{1.05}$ OBTENIDAS POR SOLIDIFICACIÓN RÁPIDA.

4.1 Introducción y objetivos del capítulo.

En el presente capítulo se presenta la caracterización magneto-estructural y magnetocalórica de la aleación no estequiométrica $\text{MnNiGe}_{1.05}$, obtenida en forma de cinta por solidificación rápida. Este es su objetivo principal. Como ya hemos dicho, el método empleado para la obtención fue el temple rotatorio o “melt-spinning”. Las cintas fueron sometidas a un tratamiento térmico a 1148 K durante 4 horas. Se estudiaron por calorimetría diferencial de barrido (DSC), difracción de rayos X (DRX), análisis termomagnético (curvas de magnetización a bajo y alto campo), y se determinan las curvas de variación de entropía en función de la temperatura [$\Delta S_T(T)$].

El capítulo está organizado de la siguiente manera. En la [sección 4.2](#) se presenta una revisión bibliográfica sobre las aleaciones derivadas del sistema ternario MnNiGe . Esto es, sus propiedades estructurales y magnéticas, la transformación martensítica y sus propiedades magnetocalóricas. Se presentan las propiedades obtenidas para la misma aleación no estequiométrica así como el efecto de la adición de un cuarto elemento en el efecto magnetocalórico. En la [sección 4.3](#) se presentarán los resultados experimentales obtenidos para la caracterización magneto-estructural y magnetocalórica de las cintas fabricadas. Por último, en las [secciones 4.4 y 4.5](#) se dan las conclusiones y referencias bibliográficas del capítulo.

4.2 Revisión bibliográfica: transformación martensítica y propiedades estructurales, magnéticas, magnetocalóricas de aleaciones MnNiGe .

4.2.1 Estructura y propiedades magnéticas de las fases hexagonal y ortorrómbica en aleaciones MnNiGe . Transformación martensítica.

El primer reportó sobre el estudio de la aleación MnNiGe data de 1953 [1]. Con posterioridad, V. Johnson reportó en 1975 que existe transformación martensítica entre dos fases con diferente estructura cristalina en esta aleación: una hexagonal del tipo Ni₂In (con grupo espacial *P63/mmc*) y la otra ortorrómbica del tipo TiNiSi (con grupo espacial *Pnma*) [2]. La Figura 4.1 muestra una representación esquemática de ambas estructuras.

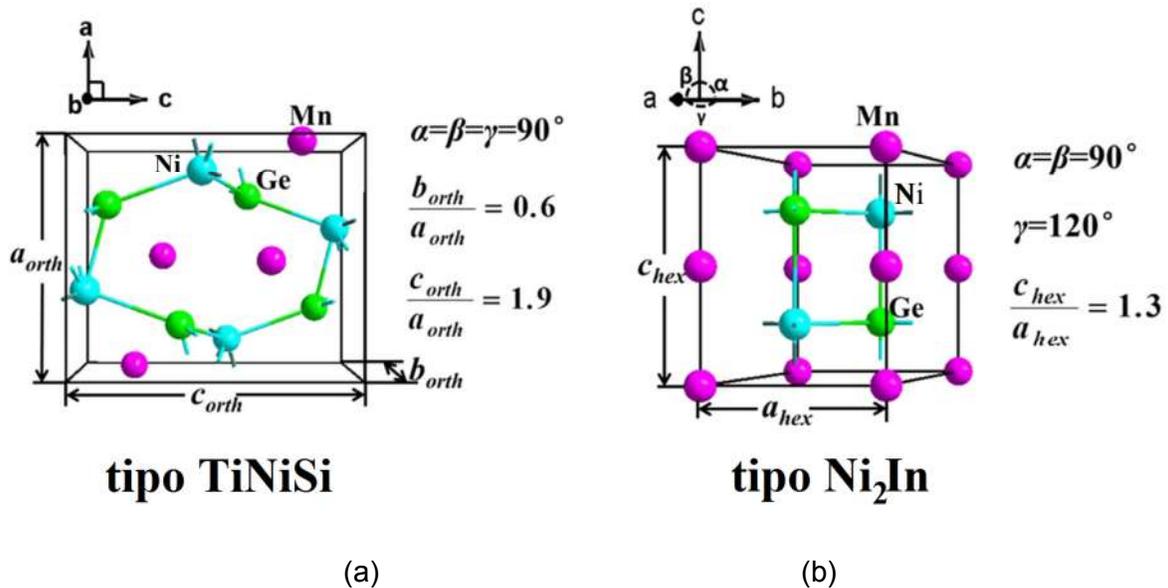


Figura 4.1. Estructura cristalina de la fase hexagonal del tipo Ni₂In con grupo espacial *P63/mmc* (a) y la otra ortorrómbica del tipo TiNiSi con grupo espacial *Pnma* (b) en aleaciones MnNiGe [3].

En 1976, Bazela y colaboradores [4] determinaron, mediante un exhaustivo análisis por difracción de rayos X y de neutrones, la variación de los parámetros de celda a y c para la fase hexagonal y los parámetros a , b y c para la fase ortorrómbica, desde 50 K hasta 700 K. Estos autores también reportan la distribución del Mn en la estructura cristalina hexagonal (*P63/mmc*) y ortorrómbica (*Pnma*). En este trabajo también refieren que la estructura y propiedades magnéticas de esta aleación son complejas. El momento magnético del Mn es de $\sim 2.8 \mu_B$ para ambas fases [4]. Otra de las conclusiones a la que llegan es que los átomos de manganeso en la fase ortorrómbica presentan una estructura magnética ordenada antiferromagnética (AFM) en forma de espiral. Por su parte, en 1978 Anzai y Ozawa [5] encontraron que en la aleación MnNiGe la presión

afecta la temperatura a la que ocurre la transición del estado AFM al paramagnético (PM). En tal sentido se reportó que las propiedades magnéticas y la temperatura de transformación son dependientes de la presión aplicada. En concreto, la aleación puede pasar de ser antiferromagnética a paramagnética y de ortorrómbica ($Pnma$) a hexagonal ($P6/mmc$), por efecto de la presión. Es decir, la temperatura a la que ocurre la transformación martensítica varía con la presión aplicada. Los resultados de este estudio se presentan en el diagrama de fases magnéticas de la [Figura 4.2](#).

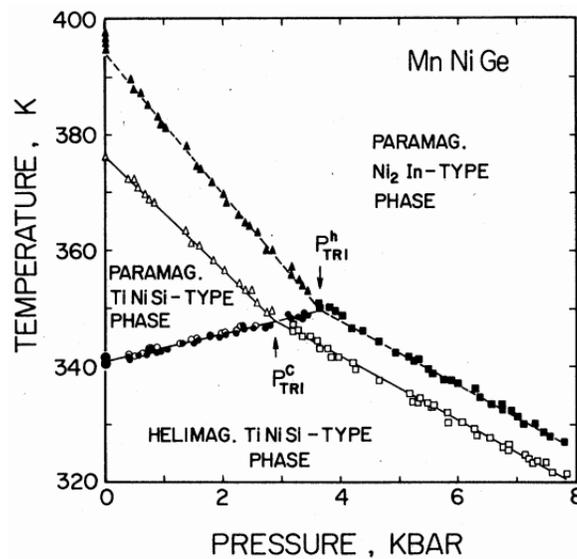


Figura 4.2. Relación que existe entre la presión aplicada a la aleación MnNiGe y la temperatura de transición antiferromagnética – paramagnética. Este diagrama de fases magnéticas viene reportado en la referencia [5].

En 1985 Fjellvag y Andresen [6] estudiaron la transformación martensítica de la fase hexagonal a la ortorrómbica en la aleación estequiométrica MnNiGe y calcularon como deben ser los desplazamientos atómicos para que la transformación se lleve a cabo. Las muestras fueron tratadas térmicamente a 1223 K durante 7 días. También obtuvieron las variaciones de los parámetros de celda y observan que, en calentamiento, la transformación de la fase ortorrómbica a hexagonal comienza en $T \sim 483$ K y es total a $T \sim 528$ K. En la [Figura 4.3](#) se muestra cómo estos autores sugieren que ocurren los desplazamientos atómicos

con la transformación martensítica de la fase hexagonal (con estructura tipo Ni_2In) a la fase ortorrómbica (con estructura tipo NiTiSi).

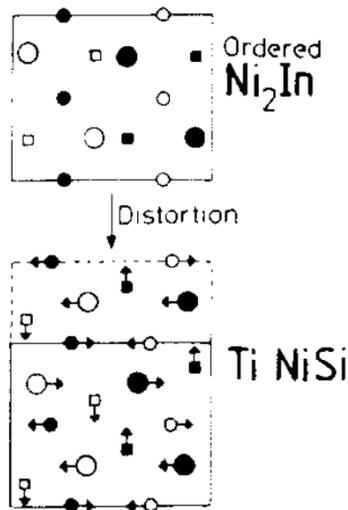


Figura 4.3. Propuesta de Fjellvag y Andresen sobre los desplazamientos atómicos que ocurren en la aleación estequiométrica MnNiGe durante la transformación martensítica de la fase hexagonal (con estructura tipo Ni_2In) a la fase ortorrómbica (con estructura tipo NiTiSi) [6].

En 2008 Zhang y colaboradores estudiaron las aleaciones no estequiométricas $\text{Mn}_{1.9-x}\text{Ni}_x\text{Ge}$ para dos concentraciones: $x = 0.85$ y $x = 0.855$ [7]. Las muestras son tratadas a 1073 K durante 7 días. Estos autores reportaron un decremento notable en la temperatura de transformación T_{str}^2 con respecto a la aleación estequiométrica que es similar al observado en aleaciones no estequiométricas $\text{MnCo}_{1-x}\text{Ge}$ (i.e., con defecto de Co) [8]. La Figura 4.4(a) muestra las curvas $M(T)$ medidas a bajo campo para $x = 0.85$ y 0.855 . Como se puede ver, la temperatura de transformación T_{str} (referida en la figura como T_t) toma valores de 140 K y 205 K, respectivamente. Como es de esperar, ambas muestras presentan histéresis térmica en la región en que ocurre la transformación estructural. Por su parte, como muestra la Figura 4.4(b), la aleación con $x = 0.85$ presenta también histéresis magnética entre las isotermas de magnetización medidas en aumento y disminución de campo entre 130 K y 138 K (dada por la irreversibilidad de las

² En la literatura muchos autores refieren T_{str} ó T_t como la temperatura de transformación sin que la definan previamente. Con frecuencia viene dada por el punto de inflexión en la curva $M(T)$ o el pico en la curva DSC. Sin embargo, en aras de ser más rigurosos, en esta tesis damos las temperaturas de inicio y fin de la transformación tanto en calentamiento como en enfriamiento.

isotermas de magnetización $M(\mu_0 H)$ medidas en aumento y decremento de campo). Esto se debe a que, además de la temperatura, el campo magnético induce la transformación estructural entre las fases. Para una variación de campo de $\mu_0 \Delta H = 5$ T, la variación de entropía magnética máxima $|\Delta S_M^{\max}|$ reportada para estas aleaciones fue de $27 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ y $23 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ para $x = 0.85$ y 0.855 , respectivamente.

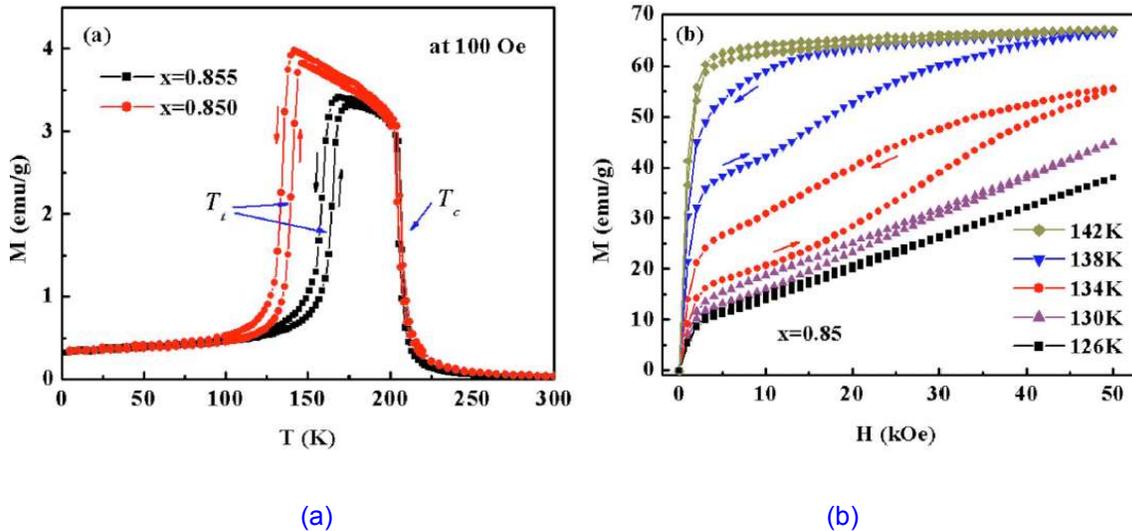


Figura 4.4. (a) Curvas $M(T)$ medidas a bajo campo (10 mT) para aleaciones $\text{Mn}_{1.9-x}\text{Ni}_x\text{Ge}$ en bulto con $x = 0.85$ y 0.855 . (b) Isotermas de magnetización medidas en aumento y disminución de campo entre 130 K y 138 K para la aleación con $x = 0.85$ [7]. Nótese que las unidades de la magnetización y el campo están dadas en el sistema CGS.

En 2010 Chengliang Zhang y colaboradores [9] reportaron la ocurrencia de transformación martensítica para la aleación $\text{MnNiGe}_{1.05}$ entre las fases ortorrómbica a hexagonal, sin embargo, no reportaron variación de entropía magnética de esta aleación ya que su investigación se centra en el estudio del efecto de la sustitución de átomos de Ni por Co en las propiedades magnetocalóricas de la aleación $\text{MnNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}$ para $x = 0.03, 0.05, 0.07, 0.09,$ y 0.11 .

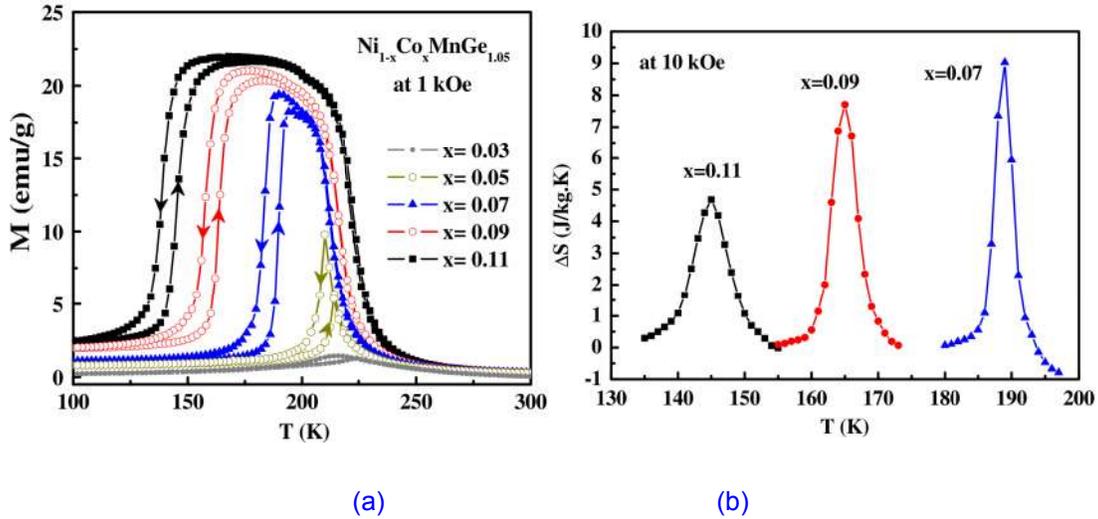


Figura 4.5. (a) Dependencia de la magnetización contra temperatura de las aleaciones $\text{MnNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}_{1.05}$ ($x = 0.03, 0.05, 0.07, 0.09$ y 0.11) medidas a 0.1 mT (1 kOe). (b) Variación de la entropía magnética para la misma aleación con $x = 0.07, 0.09$ y 0.11 con una variación de campo magnético de 1 mT (10 kOe) [9].

Por último, en 2012 Zhang y colaboradores estudiaron las soluciones sólidas $\text{Mn}_{1+x}\text{Ni}_{1-x}\text{Ge}$ (para $x = 0.1, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18, 0.2, 0.24,$ y 0.26) y $\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{Ge}$ (con $x = 0.06, 0.08, 0.10, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18,$ y 0.20) [10]. Ambos sistemas fueron tratados térmicamente a 1073 K durante 3 días. Mediante análisis por difracción de rayos X (véase los resultados en la Figura 4.6) se observó que a temperatura ambiente las aleaciones $\text{Mn}_{1+x}\text{Ni}_{1-x}\text{Ge}$ con $x = 0.1, 0.12$ y 0.14 , son una mezcla de ambas fases (i.e., la hexagonal y la ortorrómbica tipos Ni_2In y NiTiSi , respectivamente). Sin embargo, para concentraciones $x \geq 0.16$ sólo aparece la fase hexagonal. Para la aleación $\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{Ge}$ con $x = 0.6$ y 0.8 , en los difractogramas de rayos X se observan ambas fases, mientras que para $x \geq 0.16$ sólo se observa la fase hexagonal. El valor máximo de variación de entropía magnética lo obtuvieron para muestras $\text{Mn}_{1+x}\text{Ni}_{1-x}\text{Ge}$ con $x = 0.22$: $|\Delta S_M^{\max}| = 2.9$ $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ para una variación de campo de $\mu_0\Delta H = 1$ T.

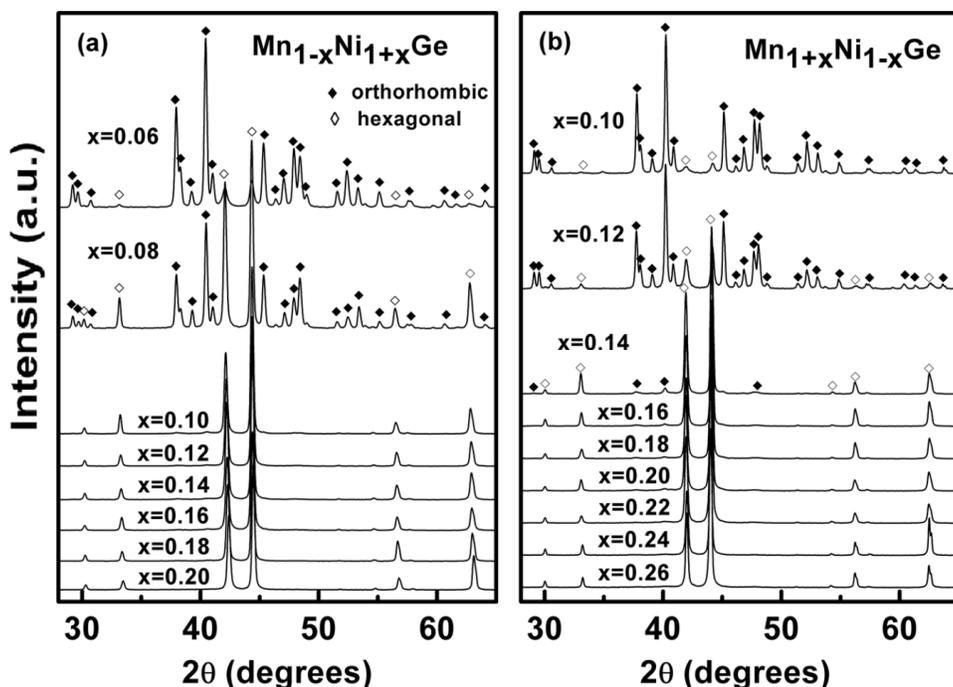


Figura 4.6. Patrones de difracción de rayos X para muestras en bulto de las series $Mn_{1-x}Ni_{1+x}Ge$ ($0.06 \leq x \leq 0.20$) (a) y $Mn_{1+x}Ni_{1-x}Ge$ ($0.10 \leq x \leq 0.26$) (b) [10].

4.2.2 Estudios realizados sobre el efecto magneto-calórico en aleaciones MnNiGe con adición de un cuarto elemento.

Teniendo en cuenta que la aleación MnNiGe presenta transformación martensítica, la fase con estructura hexagonal del tipo Ni_2In suele ser referida como austenita (AST). Es importante decir que para aleaciones en estado recién fundido esta fase no sufre transformación estructural alguna, sin embargo, después de un tratamiento térmico a altas temperaturas se transforma martensíticamente a 470 K en una fase con estructura ortorrómbica del tipo NiTiSi [2,4]. Como ya sabemos, los momentos magnéticos en ambas fases del Mn es de Mn ($\sim 2.8 \mu_B$) [4,11]. La fase ortorrómbica presenta un orden antiferromagnético que en el que los momentos magnéticos se orientan formando una espiral magnética simple; su temperatura de Néel T_N es de ~ 346 K [6,11,12]. Publicaciones recientes sugieren que el origen de la estructura magnética espiral AFM no es colineal debido a las distancias interatómicas Mn-Mn son grandes [4, 11]; se sugiere también que la interacción de super-intercambio es a través de los

átomos de Ge (siendo esto lo que origina la estructura magnética observada) [4, 11].

Dado que la transformación martensítica se produce a una temperatura mayor que T_N , el cambio de entropía magnética ΔS_M inducida por el campo magnético asociado con esta transición ocurre en la región de temperaturas en que el material es paramagnético y, por lo tanto, el cambio de magnetización ΔM es pequeño. Sin embargo, en el trabajo en que Zhang y colaboradores se demostró que la temperatura de transición estructural puede disminuirse en aleaciones no estequiométricas $Mn_{1.9-x}Ni_xGe$ con $x=0.85$ y 0.855 , mediante la introducción de átomos de metales de transición (MT) en los sitios vacantes [7], se reporta para estas muestras EMC gigante. Esto se debe a que la temperatura a la que ocurre la transición estructural decrece sintonizándose entre las temperaturas de transición de la fase ortorrómbica de tipo AFM y una fase ferromagnética (FM) hexagonal tipo- Ni_2In (en la Figura 4.4 puede verse que la introducción de vacantes conduce a una variación abrupta en la magnetización ΔM). Por lo tanto, en este caso el material presenta una transformación magneto-estructural acoplada.

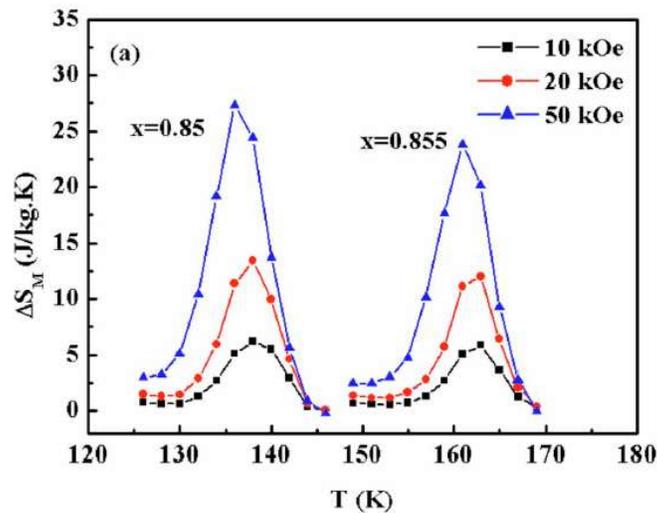


Figura 4.7. Variación de entropía asociado a la transformación magnetoestructural para aleaciones en bulto $Mn_{1.9-x}Ni_xGe$ con $x=0.85$ y 0.855 , para $\mu_0\Delta H = 1, 2$, y 5 T [7].

Más recientemente, varios autores han reportado también la ocurrencia de efecto magnetocalórico gigante en los sistemas $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{NiGe}$ [9,13], $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ [14], y $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{NiGe}$ [14]. A modo de ejemplo, en la Figura 4.8 se reproducen las curvas $\Delta S_M(T)$ reportadas algunas de estas aleaciones.

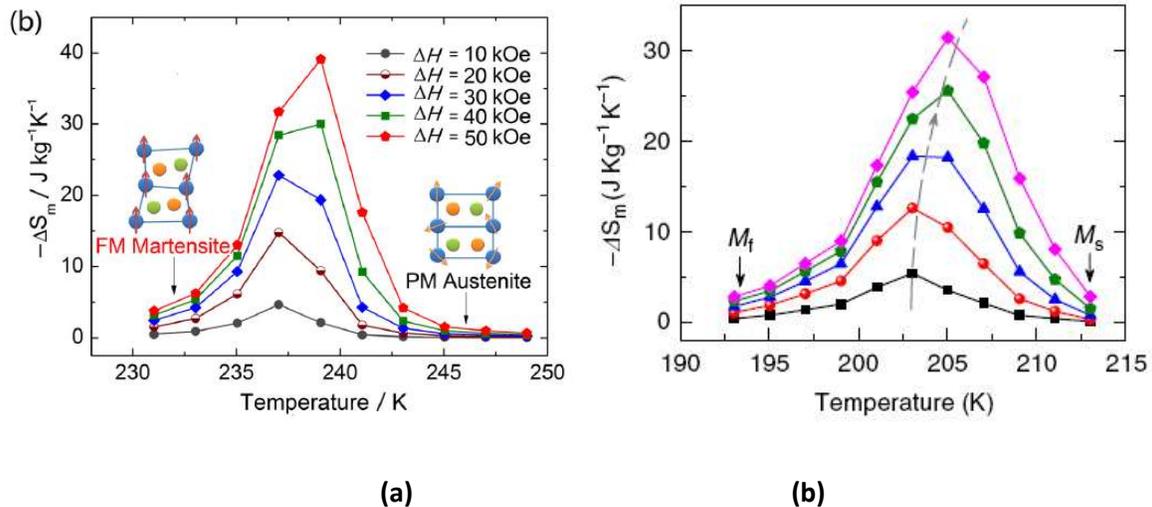


Figura 4.8. Curvas de variación de entropía en función de la temperatura para $\mu_0\Delta H$ entre 1 y 5 T asociada a la transformación magneto-estructural para aleaciones en bulto $\text{MnCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ge}$ con $x = 0.01$ (a) [13], y $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ (b) [14].

Recientemente, se ha utilizado la técnica de temple rotatorio o “melt-spinning” para producir diferentes aleaciones cristalinas magnetocalóricas basadas en Mn tales como $(\text{MnFe})_2(\text{PGe})$, [15], aleaciones Heusler en los sistemas NiMnX con ($X = \text{Sn}, \text{In}$), [16], y MnCoGe [17]. Este es un proceso efectivo que, en un solo paso, obtener diferentes aleaciones cristalinas monofásicas en estado sólido en forma de cinta acortando significativamente el tratamiento térmico en comparación con lo que se requiere para su contraparte en bulto. Cuando se inició la presente tesis no habían reportes en la literatura sobre la síntesis de aleaciones basadas en MnNiGe por esta técnica. Sin embargo, recientemente Ma y colaboradores [18] han sintetizado la aleación $\text{Mn}_{1.13}\text{Ni}_{1.03}\text{Fe}_{0.23}\text{Ge}_{0.61}$ y estudiado sus propiedades magnéticas y magnetocalóricas. Las cintas presentan una sola fase hexagonal del tipo Ni_2In (con grupo espacial $P63/mmc$) y las cintas pasan de un estado ferromagnético a uno paramagnético con una $T_C \sim 186$ K sin histéresis térmica apreciable, [Figura 4.9(a)]. Los análisis de DSC muestran una transformación de

fase a $T_t \sim 170$ K. También obtienen dos picos de variación de entropía medidos alrededor de las temperaturas de transformación T_t y T_C los cuales reportan con valores de $|\Delta S_M^{\max}| \sim 0.8 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ y $1.0 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$, respectivamente, según se puede ver en la [Figura 4.8\(b\)](#).

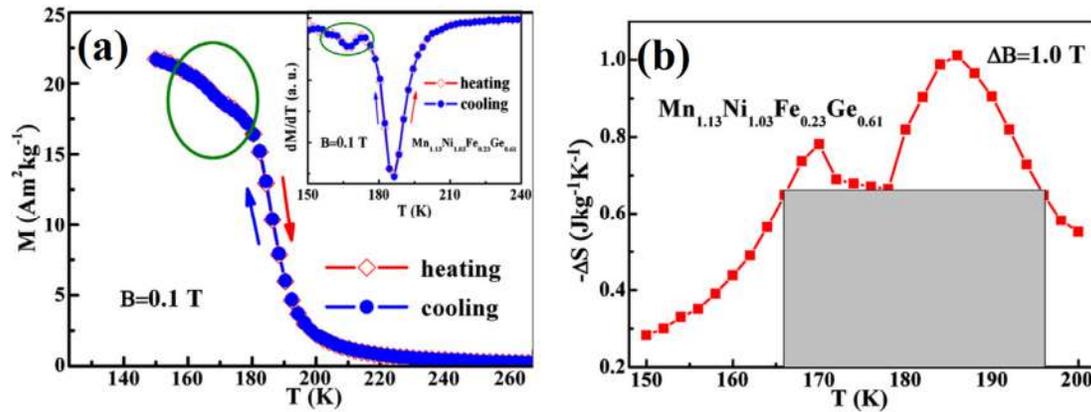


Figura 4.9. Curvas de magnetización contra temperatura de la aleación $\text{Mn}_{1.13}\text{Ni}_{1.03}\text{Fe}_{0.23}\text{Ge}_{0.61}$ a 0.1T (a), y curvas de variación de entropía en función de la temperatura para una variación de campo de $\mu_0\Delta H = 1\text{T}$ (b).

4.3 Síntesis, caracterización magneto-estructural y propiedades magnetocalóricas de cintas de $\text{MnNiGe}_{1.05}$ obtenidas por solidificación rápida.

4.3.1 Obtención de muestras.

Las cintas que se estudian fueron obtenidas a partir de una aleación en bulto de composición nominal $\text{MnNiGe}_{1.05}$. Éstas se obtuvieron a partir de los siguientes elementos: Mn 99.99 %, Ni 99.998 %, y Ge 99.9999 %. Las muestras fueron fundidas 3 veces para garantizar la distribución homogénea de los elementos en la aleación. La pérdida de Mn durante el proceso fue cuidadosamente compensada adicionando lo que se perdió empíricamente de este elemento durante el proceso de fusión por arco eléctrico. Este último se llevó a cabo en atmósfera de argón (99.998 %).

Las cintas recién solidificadas fueron obtenidas en un sistema de temple rotatorio o “melt spinner” comercial de la marca Edmund Büelher modelo SC en atmósfera

de Ar de alta pureza (99.998 %) y una velocidad tangencial de la rueda de cobre de 20 ms^{-1} . Este trabajo se hizo en la Universidad Pavol Jozef Safárik en Kosice, Eslovaquia, bajo la supervisión del Dr. Rastislav Varga. Las mismas presentaron un ancho y largo aproximados de $\sim 1.5\text{-}2.8 \text{ mm}$ y $\sim 5\text{-}12 \text{ mm}$, respectivamente. En la [Figura 4.10\(a\)](#) se presenta una micrografía SEM de la sección transversal de las cintas obtenidas, estas presentan un grosor promedio de $\sim 40 \mu\text{m}$.

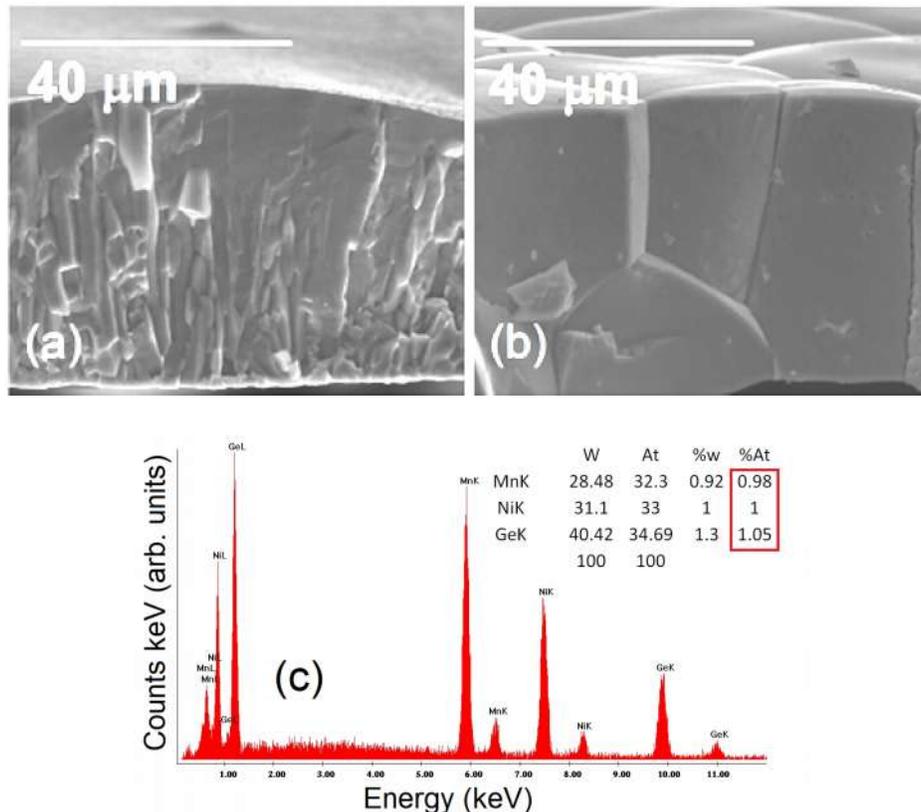


Figura 4.10 Imágenes SEM de la sección transversal de cintas recién fundidas (a) y tratadas térmicamente a 1148 K durante 4 horas (b) de la aleación no estequiométrica $\text{MnNiGe}_{1.05}$. En (c) se presenta un espectro EDS característico.

Para promover la transformación estructural de la fase hexagonal a la fase ortorrómbica, una parte de las cintas recién solidificadas fueron tratadas térmicamente a 1148 K durante 4 horas dentro de una ampolla de cuarzo con atmósfera de Ar (99.998 %). Después del tratamiento térmico, la ampolla de cuarzo fue enfriada bruscamente en agua a temperatura ambiente.

4.3.2 Caracterización magneto-estructural y efecto magnetocalórico en cintas obtenidas por solidificación rápida.

La microestructura y los elementos que la componen fueron analizados en un microscopio electrónico de barrido (SEM) FEI/Philips modelo XL30 FEG ESEM equipado con una microsonda de dispersión energía de rayos X (EDS) marca EDAX. En la [Figura 4.10\(a\)](#) se observa la imagen en SEM del corte transversal de las cintas recién solidificadas. Éstas son policristalinas y presentan un crecimiento columnar de los granos con su eje mayor creciendo según la dirección perpendicular a las dos superficies de las cintas. En la [Figura 4.10\(b\)](#) se observa la misma cinta después del tratamiento térmico. De la micrografía se puede apreciar que la microestructura de tipo columnar se mantiene. La morfología columnar de los granos se enfatiza y su tamaño medio aumenta. En la [Figura 4.10\(c\)](#) se muestran un espectro típico de EDS. Las muestras obtenidas presentan buena homogeneidad composicional y una composición química promedio de 31.7 at. % (32.7 at. %) para el Mn, 32.5 at. % (32.2 at. %) para Ni, y 35.8 at. % (35.0 at. %) para el Ge. Esta composición es cercana a la nominal.

Los difractogramas (ó patrones de difracción) se obtuvieron en un difractómetro Bruker AXS modelo 8 Advance usando radiación Cu-K α . Las mediciones a baja temperatura se realizaron con un criostato comercial acoplado al difractómetro. Estos análisis se hicieron en la Universidad del País Vasco, Campus Leioa, España, bajo la supervisión del Dr. Pablo Álvarez Alonso. Todas las mediciones se hicieron en muestras finamente pulverizadas.

Los patrones de difracción de rayos X en polvo a temperatura ambiente de las cintas recién solidificadas y después del tratamiento térmico se muestran en las [Figuras 4.11\(a\)](#) a la [\(c\)](#). Como ya se ha informado, el refinamiento de los difractogramas se realizó utilizando el paquete de análisis Fullprof y la concentración en volumen fue determinada por el método Rietveld. A temperatura ambiente las dos muestras son monofásicas y exhiben una estructura hexagonal del tipo Ni₂In con parámetros de celda $a = 4,073(2)$ Å y $c = 5.417(1)$ Å, y $a = 4.074(1)$ Å y $c = 5.415(1)$ Å, respectivamente.

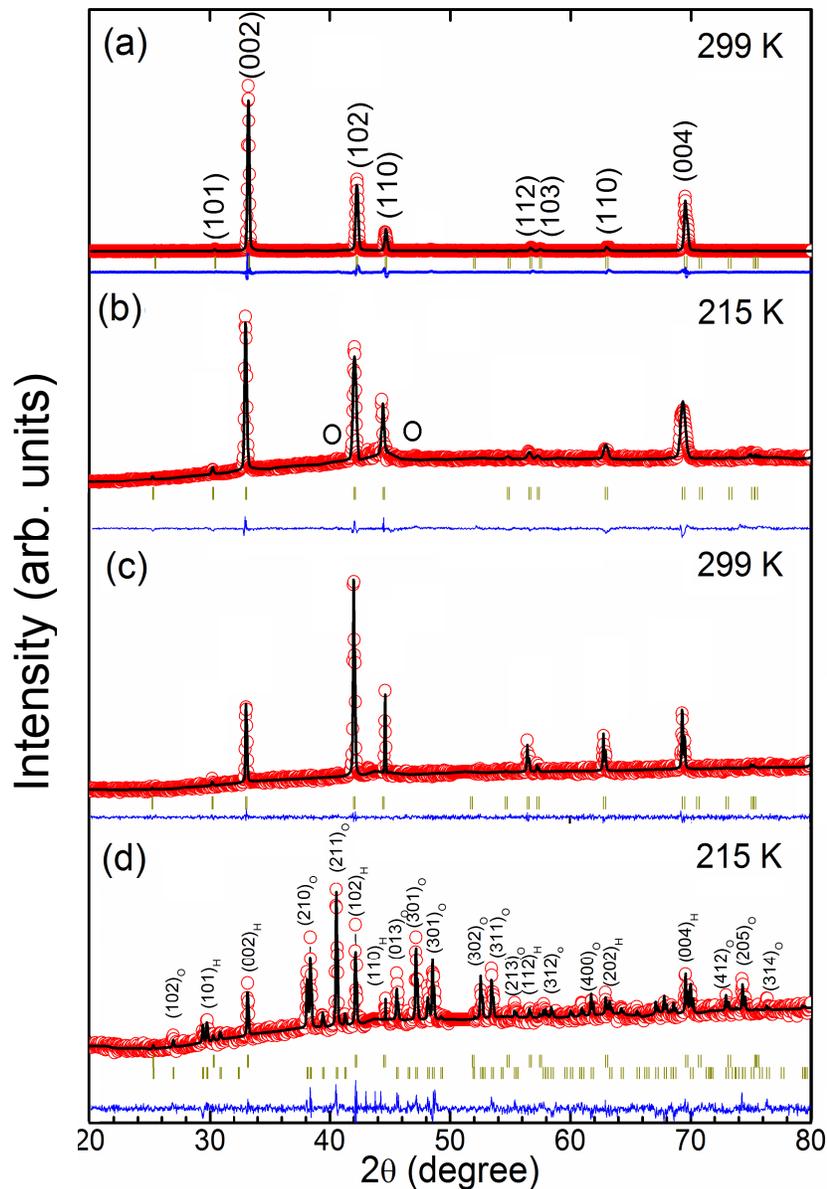


Figura 4.11 (a) y (b) Patrón de difracción de rayos X a 299 K y 215 K, respectivamente, para cintas recién solidificadas de la aleación MnNiGe_{1.05}. Los círculos abiertos indican los picos de las reflexiones (211) y (301) de la fase ortorrómbica. (c) y (d) Patrón de difracción de rayos X a 299 K y 215 K, respectivamente, para las cintas tratadas térmicamente a 1148 K durante 4 horas. Los difractogramas se obtuvieron para cintas finamente pulverizadas.

Los patrones de difracción a 215 K de las cintas recién solidificadas [Figura 4.11(b)] presentan básicamente una estructura hexagonal [con parámetros de celda $a = 4.061(2)$ Å y $c = 5.415(2)$ Å]. Sin embargo, es interesante notar que en el patrón de difracción [Figura 4.11(b)] aparecen líneas de baja intensidad para

ángulos de 2θ que pueden ser indexados como las reflexiones (211) y (301) de la estructura ortorrómbica (que son los de mayor intensidad que presenta esta fase).

La [Figura 4.11\(d\)](#) muestra el patrón de difracción a 215 K para la muestra tratada térmicamente. Obsérvese que la estructura ortorrómbica coexiste en una cierta cantidad con la fase hexagonal. La fracción de volumen de la fase ortorrómbica estimada a partir del refinamiento Rietveld fue del 82 % vol. Los parámetros de red calculados para la misma son $a = 6.006(6)$ Å, $b = 3.747(4)$ Å, y $c = 7.042(9)$ Å, y para la hexagonal $a = 4.067(9)$ Å y $c = 5.401(5)$ Å.

Las curvas de calorimetría diferencial de barrido (DSC), fueron medidas con el calorímetro TA Instruments 200; la rampa de calentamiento/enfriamiento empleada fue de 10 K/min. Como ya hemos indicado, las temperaturas a las que comienza y finaliza la transición a la martensita, y viceversa, referidas como M_S , M_f y A_S , A_f respectivamente, fueron estimadas por simple extrapolación a partir de las curvas de DSC; por su parte, según se indicó en el Capítulo 3; la histéresis térmica fue estimada como $\Delta T_{hyst} = (A_f - M_S)$. Las curvas DSC para las muestras recién solidificadas se reportan en la [Figura 4.12\(a\)](#) (línea azul); esta confirma la ocurrencia de transformación estructural entre de la fase hexagonal a la ortorrómbica. La transición estructural, asociada con los picos exotérmicos y endotérmicos que se observan, presenta las siguientes temperaturas de inicio y fin: $M_S = 264$ K, $M_f = 235$ K, $A_S = 259$ K, $A_f = 289$ K; la histéresis térmica de la transformación fue de $\Delta T_{hyst} = 25$ K.

En la [Figura 4.12\(b\)](#) se muestran las curvas DSC (línea azul) para la muestra tratada térmicamente. Las temperaturas de transformación son las siguientes: $M_S = 268$ K, $M_f = 255$ K, $A_S = 266$ K, $A_f = 276$ K, y $\Delta T_{hyst} = 12$ K. Por lo tanto, esta transformación se produce en un intervalo de temperaturas más estrecho que para las cintas tratadas que en las cintas recién solidificadas. Es interesante notar que las temperaturas de transformación son más bajas que las reportadas para la aleación en bulto policristalinas MnNiGe_{1.05}. En la Ref. [\[12\]](#), los autores estiman que la temperatura de Curie para la fase hexagonal de esta aleación es $T_C^{hex} \sim 205$ K; este valor se obtiene extrapolando el recíproco de la susceptibilidad

magnética en función de la temperatura ($1/\chi$ vs T) en la región paramagnética. Siguiendo el mismo procedimiento estimamos una temperatura de Curie de la fase hexagonal T_C^{hex} para las cintas tratadas térmicamente de ~ 248 K. Este es un dato importante ya que marca uno de los límites de temperatura entre las que hay que sintonizar la transición magnetoestructural de la fase hexagonal PM de tipo Ni_2In a la AFM ortorrómbica de tipo TiNiSi para conseguir una transición magnetoestructural acoplada como punto de partida para obtener efecto magnetocalórico elevado. La temperatura superior límite en el que puede ocurrir en la que puede ocurrir esta transición magnetoestructural acoplada viene dada por la temperatura de Néel T_N de la fase ortorrómbica AFM. Sin embargo, en nuestro caso la T_N es no es medible ya que está por encima de la temperatura de transición estructural.

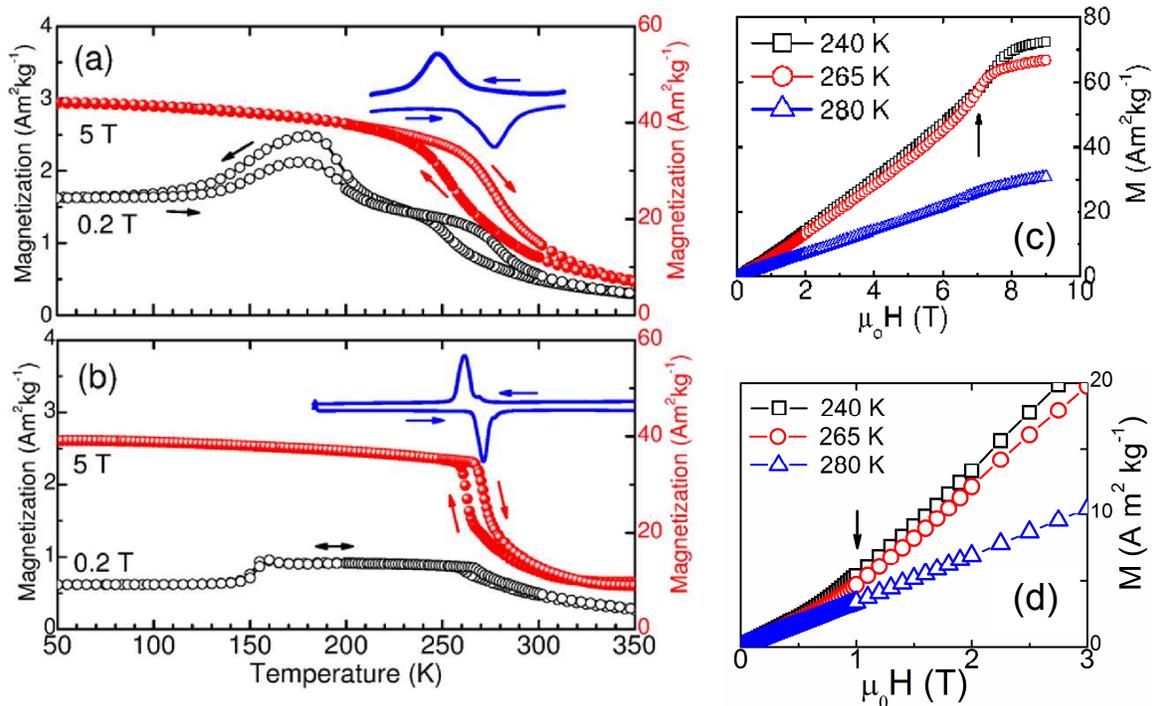


Figura 4.12. Curvas $M(T)$ medidas en régimen FC y FH para valores de campo magnético de 0.2 T (escala izquierda, eje Y) y 5 T (escala derecha, eje Y) y curvas DSC para las cintas recién solidificadas fundidas $\text{NiMnGe}_{1.05}$ (a) y después del tratamiento térmico a 1148 K durante 4 horas (b). El enfriamiento y calentamiento vienen indicados mediante el sentido de las flechas horizontales. (c) y (d) Isothermas de magnetización a 240 K, 265 K y 280 K medidas hasta un campo máximo $\mu_0 H_{\text{max}}$ de 9 T. Las flechas verticales indican el valor aproximado de campo crítico $\mu_0 H_{\text{cr}}$ a partir del cual las curvas muestran un cambio de pendiente.

Con el fin de demostrar el carácter de AFM de la fase ortorrómbica hemos medido las isothermas de magnetización $M(\mu_0 H)$ a 240 K, 265 K y 280 K hasta un campo magnético máximo de 9 T [Figura 4.12(c)]. La forma de las curvas a bajo campo, esto es, para $\mu_0 H \leq 3$ T, se muestran en la Figura 4.12(d). A 240 K y 265 K las curvas $M(\mu_0 H)$ muestran un comportamiento lineal hasta cierto valor de campo magnético o campo crítico $\mu_0 H_{cr}$ de ~ 1 T [indicado por la flecha vertical en la Figura 4.12(d)]. Esto revela la ocurrencia de una transición metamagnética inducida por el campo magnético de una estructura magnética tipo espiral AFM a una estructura de tipo FM en que los momentos magnéticos atómicos está inclinados formando cierto ángulo con el eje de fácil magnetización, lo que concuerda con lo reportado para la aleación estequiométrica en bulto MnNiGe [4, 19]. El estado, o estructura ferromagnética inclinada, tiende a saturar a un campo más elevado, que según muestra en la Figura 4.12(c) es de ~ 7 T (indicado por la flecha vertical). En contraste, nótese que la curva medida a 280 K es completamente lineal revelando que el material presenta un comportamiento paramagnético.

Con el fin de caracterizar el efecto magnetocalórico vinculado a la transición de fase AFM-PM, se midieron las isothermas $M(\mu_0 H)$ en el rango de temperatura de la transición estructural con un paso, o incremento de temperatura, de 1 K hasta un campo máximo aplicado de 5 T. El protocolo térmico empleado fue tal que se asegura que las isothermas se miden atravesando siempre la transición estructural de fase en la misma dirección (es decir, de austenita a martensita, o viceversa). La Figura 4.13 muestra, a modo de ejemplo, las isothermas de magnetización medidas para la transformación en régimen de calentamiento. La curva de variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)$ se obtuvo con la integración numérica de la ecuación de Maxwell empleando el programa desarrollado por el autor y descrito en el capítulo 2. Por su parte, la Figura 4.14 muestran las curvas de variación de entropía magnética en función de la temperatura $\Delta S_T(T)$ medidas para la transición en enfriamiento (FC) y calentamiento (FH) para las cintas recién solidificadas y después del tratamiento térmico, respectivamente.

En ambas muestras la transición estructural conduce a una disminución de una magnetización. Sin embargo, como el cambio es más abrupto para la cinta tratada térmicamente (esto es, la transición se produce un intervalo de temperatura menor) el diferencial de magnetización entre el diferencial de temperatura aumenta considerablemente lo que conduce a una variación mayor de la entropía magnética. Esto sugiere que con el tratamiento térmico mejora el orden cristaloquímico en el material.

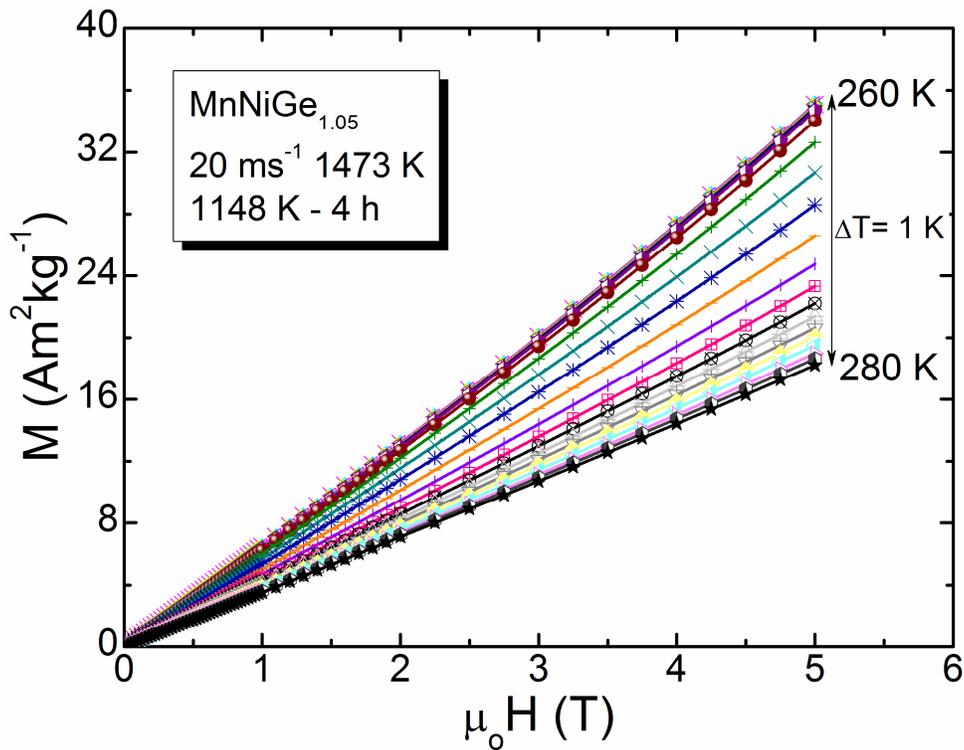


Figura 4.13. Isotermas de magnetización medidas cada 1 K entre 260 K a 280 K para la transición martensita-austenita para cintas tratadas térmicamente de la aleación NiMnGe_{1.05}.

La curva $\Delta S_T(T)$ para las cintas recién solidificadas muestran un pico máximo $|\Delta S_T^{\max}|$ de $2.0 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 5 T localizado a $\sim 250 \text{ K}$. Esto coincide con que la caída de la magnetización es menos abrupta. Para las cintas con tratamiento térmico se obtuvieron valores más altos de $|\Delta S_T^{\max}|$, esto es, entre 5.8 y $4.8 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ para las curvas los procesos de enfriamiento y calentamiento, respectivamente.

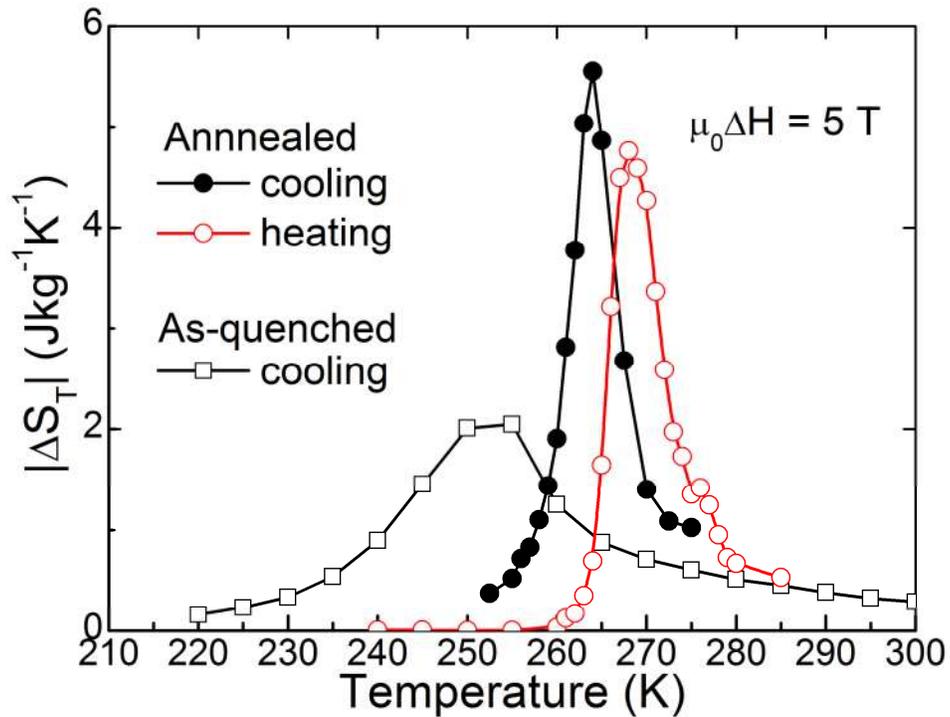


Figura 4.14. Curvas de $\Delta S_M(T)$ a un campo $\mu_0\Delta H_{\max} = 5 \text{ T}$ asociadas a la transición de fase estructural en enfriamiento para las cintas recién solidificadas (cuadros abiertos) y después del tratamiento térmico a 1148 K (círculos llenos) y en calentamiento para las cintas tratadas térmicamente (círculos abiertos).

4.4 Conclusiones del capítulo.

El estudio realizado sobre cintas recién solidificadas y tratadas térmicamente a 1148 K durante 4 horas de la aleación MnNiGe_{1.05}, nos permitió llegar a las siguientes conclusiones:

(a) las cintas recién fundidas son monofásicas y cristalizan en fase hexagonal paramagnética con estructura cristalina del tipo Ni₂In (grupo espacial $P6_3/mmc$); éstas son policristalinas y exhiben una microestructura fuertemente ordenada de granos columnares cuyo eje más largo crece de manera perpendicular a la superficie de las cintas;

(b) el tiempo de tratamiento térmico para producir la transformación estructural de la fase hexagonal austenítica a la ortorrómbica martensítica se ve

considerablemente reducido en comparación con lo reportado para muestras en bulto;

(c) el estudio magneto-estructural que se hizo indica que el efecto magnetocalórico en las cintas tratadas térmicamente se debe a la transición magneto-estructural acoplada de una fase hexagonal paramagnética con estructura tipo Ni_2In a una fase ortorrómbica antiferromagnética (AFM) del tipo TiNiSi .

4.5 Referencias bibliográficas.

- [1] L. Castelliz, *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* **84**, 4 (1953).
- [2] V. Johnson, *Inorg. Chem.* **14**, 1117 (1975).
- [3] Junxi Zeng, Zilong Wang, Zhihua Nie, and Yandong Wang, *Intermetallics* **52** 101 (2014).
- [4] W. Bazela, A. Szytuła, J. Todorović, Z. Tomkowicz, and A. Zięba. *Phys. Status Solidi (a)* **38**, 721 (1976).
- [5] S. Anzai, and K. Ozawa. *Phys. Rev. B* **18**, 2173 (1978).
- [6] H. Fjellvag, and A. F. Andresen. *J. Magn. Magn. Mater.* **50**, 291 (1985).
- [7] C. L. Zhang, D. H. Wang, Q. Q. Cao, Z. D. Han, H. C. Xuan, and Y. W. Du, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 122505 (2008).
- [8] T. Kanomata, H. Ishigaki, T. Suzuki, H. Yoshida, S. Abe, and T. Kaneko, *J. Magn. Magn. Mater.* **140**, 131 (1995).
- [9] C. Zhang, D. Wang, Q. Cao, S. Ma, H. Xuan, and Y. Du, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **20**, 205003 (2010).
- [10] C. L. Zhang, C. Zhu, J. Chen, T. Z. Wang, and Z. D. Han, *J. Appl. Phys* **112**, 123911 (2012).
- [11] S. Nizioł, A. Bombik, W. Bazela, A. Szytuła, and D. Fruchart, *J. Magn. Magn. Mater.* **43**, 281 (1982).
- [12] A. Szytuła, Z. Tomkowicz, and W. Bazela, J. Todorovic, and A. Zieba, *Physica B & C* **86-88**, 393 (1977).

- [13] E. K. Liu, H. G. Zhang, G. Z. Xu, X. M. Zhang, R. S. Ma, W. H. Wang, J. L. Chen, H. W. Zhang, G. H. Wu, L. Feng, and X. X. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 122405 (2013).
- [14] E. Liu, W. Wang, L. Feng, W. Zhu, G. Li, J. Chen, H. Zhang, G. Wu, C. Jiang and H. Xu, *Nat. Commun.* **3**, 873 (2012).
- [15] A. Yan, K.-H. Müller, L. Schultz, and O. Gutfleisch, *J. Appl. Phys.* **99**, 08K903 (2006).
- [16] B. Hernando, J.L. Sánchez Llamazares, J.D. Santos, M.L. Sánchez, Ll. Escoda, J.J. Suñol, R. Varga, C. Garcia, and J. González, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 763 (2009).
- [17] C.F. Sánchez-Valdés, J.L. Sánchez Llamazares, H. Flores-Zúñiga, D. Rios-Jara, P. Alvarez, and P. Gorria, *Scr. Mater.* **69**, 211 (2013).
- [18] S. C. Ma, Y. Wu, Y. L. Huang, Y. Y. Gong, Y. H. Hou, J. F. Ou, Z. C. Zhong, D. H. Wang, and Y. W. Du, *J. Alloys Compd.* **588** 316 (2014).
- [19] Enke Liu, Yin Du, Jinglan Chen, Wenhong Wang, Hongwei Zhang, and Guangheng Wu, *IEEE Trans Magn.* **47**, 4041 (2011).
- [20] O. Gutfleisch, M. A. Willard, Ekkes Bück, Christina H. Chen, S. G. Snakar, and J. Ping Liu, *Adv. Mater.* **23**, 821 (2011).
- [21] J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B* **192**, 55 (1993).
- [22] S. Lin, O. Tegus, E. Bruck, W. Dagula, T.J. Gortenmulder, and K.H.J. Buschow, *IEEE Trans Magn* **42**, 3776 (2006).

CONCLUSIONES

1. El estudio realizado en las cintas $\text{Mn}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{CoGe}$ y $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{CoGe}$ nos permitió llegar a las siguientes conclusiones:

- a) Las cintas policristalinas recién solidificadas de $\text{Mn}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{CoGe}$ y $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{CoGe}$ son monofásicas y cristalizan en fase hexagonal paramagnética con estructura cristalina del tipo Ni_2In (grupo espacial $P6_3/mmc$). Después del tratamiento térmico éstas presentan transformación martensítica; si la transformación estructural martensítica está dentro de la ventana de temperaturas delimitada por T_C^{hex} y T_C^{orto} se tiene transición magneto-estructural acoplada dando lugar a un aumento en la variación de entropía total.
- b) Los patrones de rayos X muestran que para las cintas con tratamiento térmico la transformación martensítica es incompleta, quedando siempre una pequeña fracción de la fase hexagonal que se detecta también en las curvas de magnetización contra temperatura $M(T)$ a bajo campo (5 mT) (como un pequeño escalón en la magnetización en la zona a la temperatura T_C^{hex}).
- c) Las temperaturas de transición de las cintas $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{CoGe}$ pueden ser ajustadas variando la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico hasta obtener una sintonización de la transformación magnetoestructural entre una fase martensítica ferromagnética con estructura ortorrómbica y la austenita paramagnética.
- d) El efecto magnetocalórico en las cintas ($|\Delta S_T^{\text{max}}| \sim 10.4 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para $x=0.04$ y $|\Delta S_T^{\text{max}}| \sim 13.7 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para $x=0.11$) comparado con sus contrapartes en volumen son menores debido a que la caída de magnetización en función de la temperatura es más suave lo que se refleja en que el semi-ancho de las curvas $\Delta S_T(T)$ es mayor.
- e) 2. El estudio realizado sobre cintas $\text{MnNiGe}_{1.05}$ recién solidificadas y tratadas térmicamente a 1148 K durante 4 horas nos permitió llegar a las siguientes conclusiones:

- f) Las cintas recién fundidas de la aleación ternaria $MnNiGe_{1.05}$ son monofásicas y cristalizan en fase hexagonal paramagnética con estructura cristalina del tipo Ni_2In (grupo espacial $P6_3/mmc$). Éstas se caracterizaron por presentar una microestructura fuertemente ordenada de granos columnares cuyo eje más largo crece de manera perpendicular a la superficie de las cintas;
 - g) El tiempo de tratamiento térmico para producir la transformación de la fase martensítica hexagonal a una austenítica ortorrómbica se ve considerablemente reducido en comparación con lo reportado para muestras en bulto;
 - h) El estudio magneto-estructural y magnetocalórico que se hizo nos permite decir que en las cintas tratadas térmicamente se tiene una transición magneto-estructural de una fase hexagonal PM del tipo Ni_2In a una fase ortorrómbica AFM del tipo $TiNiSi$ a una fase hexagonal paramagnética PM.
3. Se desarrolló un programa para el cálculo de la curva de variación de la entropía en función de la temperatura. Para el mismo se desarrolló una interfaz gráfica “amigable” para usuarios que no estén familiarizados con la programación en sistemas numéricos. El programa puede ser escalable a otros sistemas operativos además de Windows.
4. Se colaboró en el desarrollo de un sistema de medición de la variación de temperatura adiabática para caracterizar del efecto magnetocalórico de un material (trabajo que se hizo en la Universidad del País Vasco (UPV-EHU), España). El mismo fue construido a partir de un sensor de temperatura tipo Cernox®; este último tiene la ventaja de que su respuesta no se ve afectada por el campo magnético. Se desarrolló un la herramienta virtual en LabView® para transferir las lecturas de temperatura a una computadora personal para su almacenamiento y graficación. El sistema de control implementado desde LabView® controla también la extracción e introducción de la muestra en la zona del campo magnético del electroimán. Los datos obtenidos por el sistema reproducen las tendencias reportadas por otros autores.

ANEXO I. Programa desarrollado en Matlab®, lenguaje M, para el cálculo de la curva $\Delta S(T)$ y las propiedades magnetocalóricas derivadas.

A continuación se lista la secuencia de instrucciones del programa desarrollado.

```
A = load('Isotermas.txt');  
  
Temperatura = A(:,1);  
  
Campo = A(:,2);  
  
fc = size(A);  
  
rango = fc(1,1);  
  
Temp = 0;  
  
RangoTemp = 1;  
  
k = 0;  
  
Temp(RangoTemp) = Temperatura(RangoTemp);  
  
for i = 2:1:rango - 1;  
    if Temperatura(i) < Temperatura(i + 1);  
        RangoTemp = RangoTemp + 1;  
        Temp(RangoTemp) = Temperatura(i + 1);  
    elseif Temperatura(i) > Temperatura(i + 1)  
        k = k + 1;  
    end  
end  
  
ceros = 0;  
  
for i = 1:1:rango;  
    if Campo(i) == 0, ceros = ceros + 1;  
    end  
end  
  
RangoCampo = ceros;
```

```

RangoCampo1 = round(rango/ceros);
for i = 1:1:RangoCampo1;
    Camp(i) = Campo(i);
end
for i = 1:1:RangoCampo1;
    k = k + 1;
    l = k;
    for j = 1:1:RangoTemp;
        Momento(j,i) = A(l,3);
        l = l + RangoCampo1;
    end
end
masa = input('introduzca el valor de la masa en gramos(g): ');
Magnetizacion = Momento/masa;
dT = diff (Temp);
dM = diff (Magnetizacion);
for i = 1:1:RangoTemp - 1;
    for j = 1:1:RangoCampo1;
        dMsobre dT(i,j) = dM(i,j)/dT(i);
    end
end
Area = cumtrapz(Camp',dMsobre dT');
for i = 1:1:RangoCampo1
    Max(i) = max(abs(Area(:,i)));
end
med = abs(Max/2);
for i = 1:1:RangoTemp - 1
    for j = 1:1:RangoCampo1

```

```

     $MatDif(i,j) = Area(i,j) - med(j);$ 
end
end
for i = 1:1:RangoTemp - 1
    for j = 2:1:RangoCampo1
        if  $MatDif(i,j) < 0$ 
             $k(j) = i;$ 
        end
    end
end
if  $Max(1) == 0$ 
     $k(1) = k(2);$ 
end
for i = RangoTemp - 1:-1:1
    for j = RangoCampo1:-1:2
        if  $MatDif(i,j) < 0$ 
             $l(j) = i;$ 
        end
    end
end
if  $Max(1) == 0$ 
     $l(1) = l(2);$ 
end
for i = 2:1:RangoCampo1
     $Tempizqceros(i) = Temp(l(i) - 1) - MatDif(l(i) - 1, i) * ((Temp(l(i)) - Temp(l(i) - 1)) / (MatDif(l(i), i) - MatDif(l(i) - 1, i)));$ 
end
for i = 2:1:RangoCampo1

```

```
Tempdercero(i) =  
Temp(k(i)) - MatDif(k(i), i) * ((Temp(k(i) + 1) - Temp(k(i)))/(MatDif(k(i) + 1, i) -  
MatDif(k(i), i)));
```

```
end
```

```
for i = 1:1:RangoCampo1
```

```
    RCP1(i) = abs((Tempizqzero(i) - Tempdercero(i)) * Max(i));
```

```
end
```

```
for i = 1:1:RangoCampo1
```

```
    for j = 1:1:RangoTemp - 1
```

```
        XRCP2(i, j) = 0;
```

```
    end
```

```
end
```

```
for i = 2:1:RangoCampo1
```

```
    for j = l(i):1:k(i)
```

```
        XRCP2(i, j) = Temp(j);
```

```
    end
```

```
end
```

```
for i = 2:1:RangoCampo1
```

```
    XRCP2(i, l(i) - 1) = Tempizqzero(i);
```

```
    XRCP2(i, k(i) + 1) = Tempdercero(i);
```

```
end
```

```
XRCP2 = XRCP2';
```

```
for i = 1:1:RangoTemp - 1
```

```
    for j = 1:1:RangoCampo1
```

```
        if (Temp(l(j)) <= Temp(i)) && (Temp(k(j)) >= Temp(i))
```

```
            YRCP2(i, j) = Area(i, j);
```

```
        else
```

```
            YRCP2(i, j) = 0;
```

```
        end
```

```

    end

end

for i = 2:1:RangoCampo1
    YRCP2(l(i) - 1, i) = med(i);
    YRCP2(k(i) + 1, i) = med(i);
end

for j = 2:1:RangoCampo1
    Acum = 0;
    for i = l(j) - 1:1:k(j)
        Acum = Acum + (XRCP2(i + 1, j) - XRCP2(i, j)) * (YRCP2(i, j) + YRCP2(i + 1, j))/2;
    end
    RCP2(j) = abs(Acum);
end.

```

Anexo II. Publicaciones y trabajos presentados en congresos científicos derivados del trabajo de tesis.

PUBLICACIONES

1. Gerardo Daniel-Pérez, J.L. Sánchez Llamazares, A. Quintana-Nedelcos, P. Álvarez-Alonso, R. Varga, V. Chernenko, "Magnetostructural transition and magnetocaloric effect in MnNiGe_{1.05} melt-spun ribbons", *J. Appl. Phys.* Vol. 115 (2014) 17A920 (<http://dx.doi.org/10.1063/1.4864435>).
2. P. Álvarez-Alonso, J. López-García, G. Daniel-Perez, D. Salazar, P. Lazpita, J.P. Camarillo, H. Flores-Zuñiga, D. Rios-Jara, J.L. Sánchez-Llamazares, and V.A. Chernenko, "Simple set-up for adiabatic measurements of magnetocaloric effect", *Key Engineering Materials* (2014) aceptado para su publicación.

TRABAJOS EN CONGRESOS

1. 59th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Honolulu, Hawaii, USA, Noviembre 3- 7, 2014. Gerardo Daniel-Pérez, J.L. Sánchez Llamazares, P. Alvarez-Alonso, D. Ríos-Jara, R. Varga, and V. Chernenko, "Magnetocaloric effect across the magnetostructural transition in Mn_{1-x}Cr_xCoGe melt-spun ribbons (x = 0.04, 0.11)". Forma de presentación: poster.
2. XXIII International Materials Research Congress 2014 (IMRC 2014), Cancún, México, August 17-21, 2014. Gerardo Daniel-Pérez, José Luis Sánchez Llamazares, A. Quintana-Nedelcos, P. Álvarez-Alonso, R. Varga, V. Chernenko, "Magnetocaloric effect associated to the martensitic transformation in MnNiGe_{1.05} melt-spun ribbons". Forma de presentación: comunicación oral.

3. 4th International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers, IC-MAST, Bilbao, Spain, June 8-11, 2014. Javier López-García, Gerardo Daniel-Pérez, Pablo Alvarez-Alonso, Daniel Salazar, Patricia Lazpita, Juan P. Camarillo, David Rios-Jara, Horacio Flores-Zuñiga, Jose L. Sánchez-Llamazares, "A direct measurement system for the adiabatic temperature change". Forma de presentación: comunicación oral.
4. 58th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Denver, Colorado, USA, Noviembre 4- 8, 2013. Gerardo Daniel-Pérez, José Luis Sánchez Llamazares, P. Álvarez-Alonso, R. Varga, V. Chernenko, "Magneto structural transition and magnetocaloric effect in MnNiGe_{1.05} melt-spun ribbons". Forma de presentación: poster.
5. XXII International Materials Research Congress 2013 (IMRC 2013), Cancún, México, August 11-15, 2013. Gerardo Daniel-Pérez, José Luis Sánchez Llamazares, P. Álvarez-Alonso, R. Varga, V. Chernenko, "Magnetostructural transition in Mn_{1-x}Cr_xCoGe (x=0.04, 0.11) melt-spun ribbons". Forma de presentación: comunicación oral.



Magnetostructural transition and magnetocaloric effect in MnNiGe_{1.05} melt-spun ribbons

Gerardo Daniel-Pérez, J. L. Sánchez Llamazares, A. Quintana-Nedelcos, P. Álvarez-Alonso, R. Varga, and V. Chernenko

Citation: *Journal of Applied Physics* **115**, 17A920 (2014); doi: 10.1063/1.4864435

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4864435>

View Table of Contents: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/115/17?ver=pdfcov>

Published by the AIP Publishing



Re-register for Table of Content Alerts

Create a profile.



Sign up today!



[This article is copyrighted as indicated in the article. Reuse of AIP content is subject to the terms at: <http://scitation.aip.org/termsconditions>. Downloaded to] IP: 148.235.92.34 On: Fri, 21 Feb 2014 16:37:03



Magnetostructural transition and magnetocaloric effect in MnNiGe_{1.05} melt-spun ribbons

Gerardo Daniel-Pérez,^{1,2} J. L. Sánchez Llamazares,^{2,a)} A. Quintana-Nedelcos,² P. Álvarez-Alonso,³ R. Varga,⁴ and V. Chernenko⁵

¹Instituto Tecnológico Superior de Irapuato (ITESI), 36821 Irapuato, Guanajuato, Mexico

²Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, Camino a la Presa San José 2055 Col. Lomas 4^a, San Luis Potosí, S.L.P. 78216, Mexico

³Departamento de Electricidad y Electrónica, UPV/EHU, Barrio Sarriena s/n, 48940 Leioa, Spain

⁴Institute of Physics, University Pavol Jozef Šafárik, Park Angelinum 9, 04154, Košice, Slovakia

⁵BC Materials & University of Basque Country, UPV/EHU, Bilbao 48080, Spain

(Presented 8 November 2013; received 23 September 2013; accepted 5 November 2013; published online 18 February 2014)

Alloy ribbons of nominal composition MnNiGe_{1.05} were produced using the melt-spinning technique. As-quenched (aq) polycrystalline ribbons are single-phase showing the hexagonal Ni₂In-type crystal structure. After thermal annealing at 1148 K, the formation of the orthorhombic TiNiSi-type crystal structure by martensitic transformation is favored. However, XRD patterns for different temperatures indicate that the phase transition from hexagonal to orthorhombic structure is incomplete. The starting and finishing temperatures for the direct and reverse martensitic transformation for aq (annealed) samples determined by DSC were $M_S = 264$ (268) K $M_F = 235$ (255) K, $A_S = 259$ (266) K, and $A_F = 289$ (276) K. Across this structural phase transition the annealed sample undergoes a drop in magnetization giving rise to a narrow temperature dependence of the magnetic entropy change with a peak value on heating (cooling) of 5.8 (4.8) Jkg⁻¹K⁻¹ for a field change of 5 T. © 2014 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4864435>]

Materials exhibiting large (or giant) and tuneable magnetocaloric effect (MCE) around room temperature are currently of considerable interest due to their potential application as magnetic refrigerants.¹

The stoichiometric bulk NiMnGe alloy crystallizes from the melt in a Ni₂In-type hexagonal structure (*P63/mmc*; hereafter referred as austenite).² After long-term thermal annealing at high temperatures, this phase transforms at 470 K to a low-temperature orthorhombic TiNiSi-type martensitic phase (*Pnma*).^{2,3} The magnetic moments in this phase are localized in Mn atoms ($\sim 2.8 \mu_B$).^{3,6} The orthorhombic structure orders antiferromagnetically (AFM) with a simple spiral-type magnetic structure and Néel temperature T_N of 346 K.⁴⁻⁶ The AFM spiral is a non-collinear magnetic structure; due to the large Mn-Mn interatomic distances instead of a direct exchange a super-exchange interaction through the Ge atoms has been suggested as the origin of the magnetic structure.^{3,6} Since the first-order martensitic transformation occurs well above T_N , the field-induced magnetic entropy change ΔS_M associated with this transition is negligible. However, Zhang and co-workers demonstrated that the structural transition temperature can be largely decreased by introducing vacancies of transition-metal (TM) atoms.⁷ In fact, they reported giant MCE in Mn_{1.9-x}Ni_xGe ($x = 0.85, 0.855$).⁷ With the introduction of TM vacancies a large jump in magnetization ΔM is obtained because the structural transition temperature decreases giving rise to a magnetostructural transformation between the AFM orthorhombic TiNiSi-type phase and a ferromagnetic (FM)

hexagonal Ni₂In-type phase. More recently, a large magnetocaloric response has been also reported in Mn_{1-x}Co_xNiGe,^{8,9} MnNi_{1-x}Fe_xGe,¹⁰ and Mn_{1-x}Fe_xNiGe¹⁰ alloys.

Rapid solidification by using the melt-spinning technique has been recently applied to produce different Mn-based crystalline alloys of current interest as magnetocaloric materials such as (MnFe)₂(PGe),¹¹ Ni-Mn-X Heusler alloys (X = Sn, In),¹² and MnCoGe.¹³ It is an effective one-step process to obtain single-phase alloys in the as-solidified state after significantly shortened thermal annealing compared to their bulk counterpart.

In this contribution, we report on the synthesis of melt-spun alloy ribbons of the off-stoichiometric alloy MnNiGe_{1.05}. Samples were studied in aq state and after a thermal annealing at 1148 K. The structural and magnetic behaviour, as well as the martensitic transformation and the accompanying magnetocaloric response are reported.

Alloy ribbons with thicknesses of $\sim 40 \mu\text{m}$ [see Fig. 1(a)] and 1.5–2.0 mm in width, and 5–12 mm in length) were produced by melt spinning from arc melted bulk ingots of nominal composition MnNiGe_{1.05}. Mn losses during arc melting were compensated. Melt spun samples were obtained in a Bülher model SC melt spinning system under a pure Ar atmosphere at linear speed of the cooper wheel of 20 ms⁻¹. Some amounts of the as-spun ribbons were annealed at 1148 K for 4 h under high vacuum to promote the formation of the orthorhombic structure. Annealing was followed by water quenching. X-ray diffraction (XRD) patterns for ribbon samples were obtained with a Bruker AXS D8 Advance diffractometer using Cu-K α radiation. Low-temperature XRD measurements were performed in

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: jose.sanchez@ipicyt.edu.mx.

Simple set-up for adiabatic measurements of magnetocaloric effect

P. Álvarez-Alonso^{1,a}, J. López-García¹, G. Daniel-Perez^{2,3}, D. Salazar⁴,
P. Lázpita¹, J.P. Camarillo³, H. Flores-Zuñiga³, D. Rios-Jara³,
J.L. Sánchez-Llamazares³, and V.A. Chernenko^{1,4,5}

¹Departamento de Electricidad y Electrónica, UPV/EHU, 48940 Leioa, Spain

²Instituto Tecnológico Superior de Irapuato, ITESI, 36821 Irapuato, Guanajuato, Mexico

³División de Materiales Avanzados, IPICYT, Camino a la presa San José, 2055, C.P. 78216 San Luis Potosí, Mexico

⁴BCMaterials, Camino de Ibaizabal, Edificio 500, Planta 1, Parque Científico y Tecnológico de Zamudio, 48160 Derio, Spain

⁵Ikerbasque, Basque Foundation for Science, 48011, Bilbao, Spain

^apablo.alvarez@ehu.es

Keywords: Magnetocaloric Effect, Adiabatic Temperature Change, Martensitic Transformation

Abstract. We present a cost-effective and robust set-up designed to measure directly the magnetic field-induced adiabatic temperature change. The system uses a piston to introduce/remove the sample to/from the magnetic field ($\mu_0\Delta H$ is up to 1.7T) created by an ordinary electromagnet. The temperature of the sample is controlled by a double pipe heat exchanger operating by the electrical heater and air flow circulation from a Dewar with liquid nitrogen to the sample holder assembly.

We have measured the adiabatic temperature change, ΔT_{ad} , of two polycrystalline samples: Gd and $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ Heusler alloy. At the second-order magnetic phase transitions (18°C for Gd and 42°C for $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$), ΔT_{ad} under $\mu_0\Delta H=1.7T$ are $3.8\pm 0.1^\circ C$ for Gd and $1.9\pm 0.1^\circ C$ for $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$. The Heusler alloy shows an inverse magnetocaloric effect: ΔT_{ad} is $-1.5\pm 0.1^\circ C$ on cooling and $-1.6\pm 0.1^\circ C$ on heating at the martensitic transformation temperatures of $\sim 24^\circ C$ and $\sim 29^\circ C$, respectively.

Introduction

The room-temperature magnetic solid-state refrigeration, based on the magnetocaloric effect (MCE), is a promising technology that is able to dethrone the gas compression refrigerators thanks to its economical and environmental benefits: high efficiency, no greenhouse effect gases, and reduced noise and vibrations among others [1]. After the first prototypes (see, e.g., [2]), different refrigerant systems have appeared -the most recent is the apparatus designed by General Electric [3]. The crucial point for further progress in the solid state refrigeration is related to the emerging magnetocaloric materials [4]: their commercial implementation is still pending due to many scientific and technological bottlenecks; one of them is the lack of information about the values of adiabatic temperature change, ΔT_{ad} . Instead, the literature is mainly focused on the field-induced isothermal magnetic entropy change, ΔS_M , probably because of easiness of its evaluation from magnetization measurements. Nowadays, the general trend in the studies of MCE is to pay more attention to ΔT_{ad} , as it is a key factor in the Brayton and other Active Magnetic Regenerator thermodynamic cycles [5,6] that are used in the magnetic refrigeration prototypes.

ΔT_{ad} can be either estimated indirectly from the heat capacity and magnetization data, or determined by the direct measurements of the temperature variation of the sample when modifying the magnetic field. The ways of sample exposure to a magnetic field are mainly two [7]: (i) varying the magnetic field while the sample is fixed, or (ii) introducing the sample into the magnetic field that is kept constant. In the first case, it is common to use Halbach cylinders [8] or quasipulse fields

ANEXO III. Factores de ajuste de los difractogramas de rayos X que se presentan en la tesis.

El método Rietveld consiste en, por medio de algoritmos de refinamiento, determinar la estructura de un cristal y/o de la estructura magnética de los átomos que lo conforman [1]. Esto es, el programa Fullproof que hemos usado [1] utiliza ecuaciones Lorentzianas y Gaussianas para generar una simulación lo más cercana posible a los difractogramas de rayos X obtenidos experimentalmente. El programa compara el difractograma calculado y el experimental y determina un parámetros de confianza que nos permite evaluar cuan bueno o malo ha sido el ajuste. Uno de estos parámetros de confianza es la χ^2 que no es más que la desviación estándar entre el patrón calculado y el obtenido a partir de los datos obtenidos medidos experimentalmente o difractograma experimental de rayos X.

Existe tendencia de confianza para determinar si el refinamiento de una ecuación es confiable o no la cual se muestra a continuación.

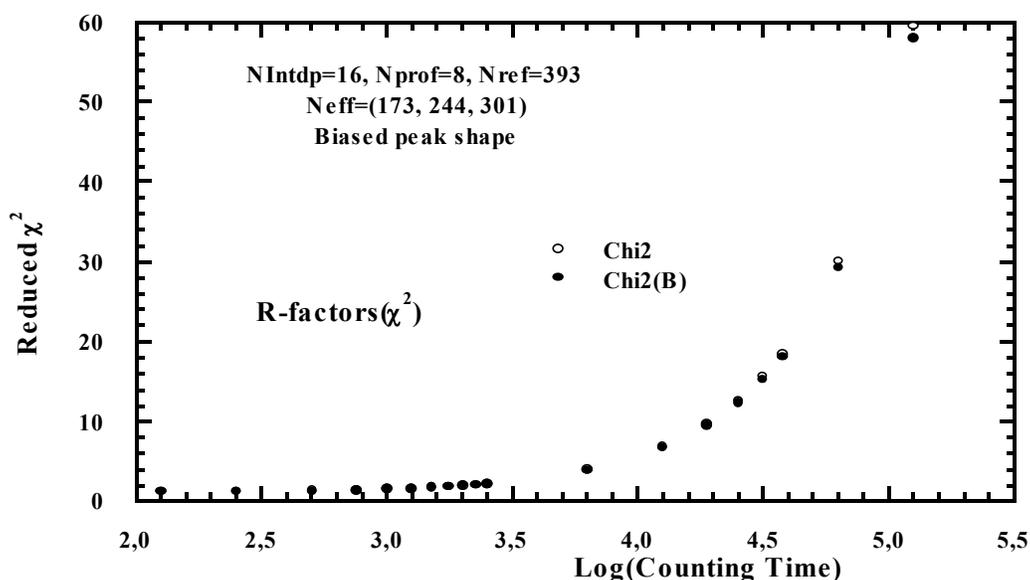


Figura Anexolll.1 Gráfica que muestra los intervalos de ajuste de confianza para χ^2 con respecto al número de cuentas del difractograma de rayos-X.[1]

A continuación se muestra la tabla con los valores obtenidos para χ^2 de todos los refinamientos hechos en el presente trabajo.

Log (counts)	χ^2	Figura	Log (counts)	χ^2	Figura
3.21	1.91	3.16(a)	3.93	2.31	3.23(c)
3.06	1.88	3.16(b)	3.20	2.58	3.23(d)
2.85	2.26	3.22(a)	3.11	2.05	3.24(a)
3.08	2.12	3.22(b)	3.46	2.39	3.24(b)
3.11	2.05	3.22(c)	3.87	3.31	4.10(a)
2.83	1.66	3.22(d)	3.91	3.83	4.10(b)
3.02	2.85	3.23(a)	3.63	2.17	4.10(c)
3.32	0.95	3.23(b)	3.30	2.20	4.10(d)

Referencia

- [1] J. Rodríguez-Carvajal, Physica B **192**, 55 (1993).