



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

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**Efecto magnetocalórico en cintas de los compuestos
intermetálicos RNi_2 (R= Tb, Dy, Ho, Er) y RAl_2 (R= Tb,
Dy, Er) obtenidas por solidificación rápida**

Tesis que presenta

Pablo Jesús Ibarra Gaytán

Para obtener el grado de

Doctor en Nanociencias y Materiales

Director de la Tesis:

Dr. José Luis Sánchez Llamazares

San Luis Potosí, S.L.P., 03 de marzo de 2017



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "*Efecto magnetocalórico en cintas de los compuestos intermetálicos RNi_2 ($R=Tb, Dy, Ho, Er$) y RAI_2 ($R= Tb, Dy, Er$) obtenidas por solidificación rápida.*" presentada para obtener el Grado de Doctor en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Pablo Jesús Ibarra Gaytán** y aprobada el **tres de marzo de dos mil diecisiete** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. José Luis Sánchez Llamazares
Director de la tesis

Dr. Armando Encinas Oropesa
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Juan Manuel Martínez Huerta
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Horacio Flores Zúñiga
Miembro del Comité Tutorial

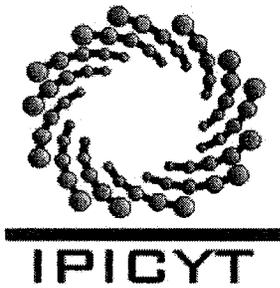


Créditos Institucionales

La presente 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 del Dr. José Luis Sánchez Llamazares.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. de registro: 262246).

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



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 006 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 3 días del mes de marzo del año 2017, se reunió a las 11:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. José Luis Rodríguez López	Presidente	IPICYT
Dr. José Luis Sánchez Llamazares	Secretario	IPICYT
Dr. Juan Manuel Martínez Huerta	Sinodal externo	UASLP
Dr. Armando Encinas Oropesa	Sinodal	IPICYT
Dr. Horacio Flores Zúñiga	Sinodal	IPICYT

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

DOCTOR EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó el C.

Pablo Jesús Ibarra Gaytán

sobre la Tesis intitulada:

Efecto magnetocalórico en cintas de los compuestos intermetálicos RNi_2 ($R=Tb, Dy, Ho, Er$) y RAI_2 ($R=Tb, Dy, Er$) obtenidas por solidificación rápida.

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. José Luis Sánchez Llamazares

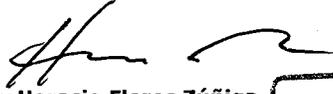
El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 12:30 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 3 días del mes de marzo de 2017.


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado


Dr. Horacio Flores Zúñiga
Secretario Académico



Dedicatorias

A Dios.

Primera mente, por haber estado conmigo en esta etapa de mi vida, por haberme permitido llegar hasta este punto y haberme dado salud para lograr mis objetivos, además de su infinita bondad y amor. Mi corazón todo te lo dedica.

A mi madre Julia Gaytán.

Por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien, por creer en mí, pero más que nada, por su amor.

A mi padre Ramón Ibarra.

Por los ejemplos de perseverancia y constancia que lo caracterizan y que me ha infundado siempre, por el valor mostrado para salir adelante y por su amor. Has sido un pilar fundamental en todo lo que soy, en toda mi educación, tanto académica, como de la vida, por su incondicional apoyo perfectamente mantenido a través del tiempo.

A mi asesor de tesis

Dr. José Luis Sánchez Llamazares, por su gran apoyo y motivación para la culminación de mis estudios de doctorado y para la elaboración de esta tesis. Sin su instrucción este trabajo no sería.

Agradecimientos

Primero y como más importante, me gustaría agradecer sinceramente a mi asesor de Tesis, Dr. José Luis Sánchez Llamazares. Sus conocimientos, sus orientaciones, su manera de trabajar, su persistencia, su paciencia y su motivación han sido fundamentales para mi formación como doctor. Él ha inculcado en un mí un espíritu de seriedad, responsabilidad y rigor académico sin los cuales no podría tener una formación completa como investigador. A su manera ha sido capaz de ganarse mi lealtad y admiración. Por todo lo recibido durante el desarrollo de esta tesis doctoral, quedare en deuda con él.

A mi esposa Miryam, gracias por tu paciencia y comprensión, tus ánimos, tus preocupaciones, has estado al pendiente de mí, formas parte de este trabajo, hoy hemos alcanzado un triunfo más porque mis logros son tuyos.

Al Dr. Cesar Fidel Sánchez Valdés, pues has sido parte fundamental por la instrucción en las herramientas que se utilizaron para desarrollar este trabajo.

Al Dr. Pablo Álvarez, por su enseñanza e instrucción brindada durante el desarrollo de este trabajo.

Al LINAN por facilitar el uso de los equipos durante el desarrollo de este trabajo.

Al IPICYT por permitirme formarme académicamente en sus instalaciones.

Contenido

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

Introducción.	1
Referencias de la introducción.	5
Capítulo 1. Efecto Magnetocalórico.	8
1.1 Descripción termodinámica del efecto magnetocalórico (EMC).	8
1.2 Determinación indirecta del EMC en materiales con transición de segundo orden.	16
1.2.1 (a) Mediciones de magnetización.	17
1.2.2 (b) Mediciones de capacidad calorífica.	18
1.3 Capacidad de refrigeración de un material magnetocalórico	23
1.4 Referencias del capítulo.	27
Capítulo 2. Técnicas experimentales de fabricación de cintas, y caracterización microestructural, estructural y magnética.	29
2.1 Fabricación de cintas por solidificación rápida mediante la técnica de temple rotatorio o 'melt-spinning'.	29
2.2 Análisis por difracción de rayos X.	32
2.3 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de rayos X.	33
2.4 Mediciones de magnetización.	35
2.5 Mediciones de calor específico.	36
2.6 Referencias del capítulo.	39
Capítulo 3. Propiedades magnetocalóricas de aleaciones RNi₂ obtenidas por solidificación rápida (R= Tb, Dy, Ho, Er).	40
3.1 Introducción y objetivos	40

3.2 Revisión bibliográfica: estructura, propiedades magnéticas, y efecto magnetocalórico de aleaciones RNi_2 (R= Tb, Dy, Ho y Er).	41
3.2.1 Estructura y propiedades magnéticas.	41
3.2.2 Efecto Magnetocalórico.	46
3.3 Caracterización de los compuestos RNi_2 , con R= Dy, Tb, obtenidos por solidificación rápida y desarrollo del compuesto magnetocalórico $xDyNi_2 + (1-x)TbNi_2$.	55
3.3.1 Caracterización magneto-estructural y magnetocalórica de los compuestos RNi_2 con R= Tb, Dy.	55
3.3.2 Propiedades del compuesto magnetocalórico $(0.4)DyNi_2 + (0.6)TbNi_2$.	68
3.4. Caracterización magneto-estructural y magnetocalórica de los compuestos RNi_2 con R= Ho, Er.	74
3.5 Referencias del capítulo.	91
Capítulo 4. Propiedades magnetocalóricas de aleaciones RAI_2 obtenidas por solidificación rápida (R= Tb, Dy, Er).	98
4.1 Introducción y objetivos.	98
4.2 Revisión bibliográfica: estructura, propiedades magnéticas, y efecto magnetocalórico de aleaciones RAI_2 (R= Tb, Dy y Er).	99
4.2.1 Estructura y propiedades magnéticas.	99
4.2.2 Efecto magnetocalórico.	103
4.3 Caracterización magneto-estructural y magnetocalórica de los compuestos RAI_2 (R= Tb, Dy, Er.)	112
4.4 Referencias del capítulo.	130
Conclusiones generales.	134
Anexo: Publicaciones científicas, patentes, trabajos presentados en congresos científicos y distinciones.	137

Resumen

Varios compuestos intermetálicos en los sistemas binarios RNi_2 y RAI_2 (R = tierra rara) presentan buenas propiedades magnetocalóricas en el rango de temperatura entre 10 y 80 K, lo que permite su utilización como sustancias refrigerantes para el desarrollo de sistemas de refrigeración para la licuefacción de gases. En el presente trabajo se reporta la obtención y la caracterización de las propiedades magnetocalóricas de los compuestos intermetálicos RNi_2 con R = Tb, Dy, Ho, Er, y RAI_2 con R = Tb, Dy, Er. Los mismos fueron sintetizados por solidificación rápida usando la técnica de temple rotatorio. Se reportan las curvas de variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)$ y variación de temperatura adiabática $\Delta T_{ad}(T)$, así como la capacidad de refrigeración RC para variaciones de campo magnético $\mu_0\Delta H$ de 2 y 5 T. Estas se comparan con resultados experimentales y teóricos reportados por otros autores en la literatura para muestras policristalinas en bulto. Se determina el compuesto bifásico magnetocalórico con mejores propiedades basado en los compuestos $DyNi_2$ y $TbNi_2$ ($0.4(DyNi_2) + 0.6(TbNi_2)$). Los compuestos sintetizados son policristalinos y cristalizan en una estructura cúbica de tipo $MgCu_2$ (C15) propia de las fases de Laves; los parámetros de celda así como la temperatura de Curie son similares a los reportados para muestra en bulto. Las cintas recién solidificadas de los compuestos $DyNi_2$, $HoNi_2$ y $ErNi_2$ presentaron valores superiores de $|\Delta S_M^{peak}|$ según la dirección longitudinal con respecto a lo reportado para aleaciones policristalinas en bulto. Esto resulta de la combinación de la anisotropía de la magnetización que presentan estos materiales con la textura cristalográfica que se obtiene como resultado de la técnica de síntesis empleada. En estos casos, las cintas están formadas por granos con su eje principal de crecimiento perpendicular al plano de las cintas por lo que el eje de fácil magnetización queda con cierta orientación preferencial según la dirección longitudinal de formación de la cinta.

Abstract

Several intermetallic compounds in the RNi_2 and RAI_2 binary systems (R = rare earth), shows good MC properties as magnetic refrigerants in the temperature range 10-80 K; this allows their use as magnetic refrigerants for the development of magnetic refrigerators for gases liquefaction. Present work, focuses on the synthesis and characterization of the magnetocaloric properties of the intermetallic compounds RNi_2 with $R= Tb, Dy, Ho, Er$, and RAI_2 with $R= Tb, Dy, Er$. They were synthesized by rapid solidification using the melt spinning technique. The thermal dependence of the magnetic entropy change $\Delta S_M(T)$ and adiabatic temperature change $\Delta T_{ad}(T)$ curves, as well as the refrigerant capacity (RC) for magnetic field changes $\mu_0\Delta H_{max}$ of 2 and 5 T are reported. They are compared with the theoretical and experimental results reported for bulk polycrystalline samples in literature by other authors. The two-phase composite with the best magnetocaloric properties based on the $DyNi_2$ and $TbNi_2$ compounds is $(0.4(DyNi_2) + 0.6(TbNi_2))$ is reported. The melt-spun ribbons of the compounds produced are polycrystalline and crystallize into the cubic $MgCu_2$ -type structure (C15) of the Laves phases; the cell parameters and the Curie temperature are similar to those reported for bulk polycrystalline alloys. For as-solidified ribbons of the $DyNi_2$, $HoNi_2$ and $ErNi_2$ compounds we found showed superior $|\Delta S_M^{peak}|$ values with respect to the reported for bulk polycrystalline alloys along the longitudinal direction. This enhanced MC response along ribbon longitudinal direction results from the combination of the distinct anisotropic magnetization of these materials with the crystallographic texture induced by the fabrication method employed. In these cases, the ribbons are formed by columnar in shape grains with their longer axes perpendicular to ribbon plane; then the easy axis magnetization shows preferential orientation along the rolling direction.

INTRODUCCIÓN

El estudio del efecto magnetocalórico (EMC) es un tema de mucho interés actual para el desarrollo de la refrigeración magnética [1-3]. Esta nueva tecnología de refrigeración, tiene dos ventajas notables con respecto a la refrigeración convencional, que se basa en la compresión-expansión de gases que resultan ser contaminantes del medio ambiente. Por una parte, es más eficiente desde el punto de vista energético y, por otra, no contamina de manera directa el medio ambiente [1,2]. Para el desarrollo de esta tecnología se están estudiando, y se busca optimizar materiales con efecto magnetocalórico elevado en diferentes rangos de temperatura: desde temperatura ambiente hasta las más bajas temperaturas [4]. En particular, el mejoramiento de las propiedades de refrigerantes magnéticos en el rango de las temperaturas ultra bajas resulta de mucho interés para la licuefacción de gases, como por ejemplo el hidrógeno que se utiliza como combustible en la industria espacial y militar [5]. La temperatura de licuefacción de este último es de 20 K.

Muchos elementos del grupo de los lantánidos, también conocidos como tierras raras, forman compuestos intermetálicos binarios conocidos como fases de Laves [6]. Estos están formados por dos elementos, A y B, en la composición estequiométrica AB_2 con una relación de diámetro atómico $r_A/r_B \sim 1.225 \text{ \AA}$. De todas las fases de Laves que actualmente se han sintetizado, más del 60 % contienen elementos de tierra raras [6]. Dentro de éstas, varios compuestos de las familias RT_2 con R= tierra rara y T= Ni, Co, Al, presentan elevado efecto magnetocalórico,

lo que se debe, principalmente, a su elevada magnetización de saturación M_s , esto hace que se consideren dentro de los materiales con mejores propiedades para ser utilizados como refrigerantes magnéticos en el rango de las bajas temperaturas; sus temperaturas de transición magnética suelen estar entre 10 y 80 K [7, 8]. Otra propiedad relevante es su marcada anisotropía de la magnetización [9, 13, 14, 16], lo que potencialmente permite un mejoramiento de las propiedades magnetocalóricas según cierta dirección cristalográfica, fenómeno que origina anisotropía del efecto magnetocalórico, o EMC anisotrópico.

En el presente trabajo se estudian los compuestos RNi_2 con $R = Tb, Dy, Er, Ho$, y RAI_2 con $R = Tb, Dy, Er$. Estos cristalizan en una estructura cubica del tipo $MgCu_2$ (C15), que es propia de las fases de Laves [9]. De estos materiales se han reportado estudios teóricos y experimentales sobre sus propiedades magnetocalóricas [10-18], lo que permite comparar nuestros resultados con lo obtenido por otros autores. La mayor parte de los estudios experimentales sobre las propiedades magnetocalóricas de las fases de Laves RNi_2 y RAI_2 , corresponden a aleaciones policristalinas en forma de bulto obtenidas por técnicas metalúrgicas convencionales [9, 10, 12-14, 17, 19, 20]; esto es, fundición por arco eléctrico o inducción seguido de un tratamiento térmico prolongado de homogenización a alta temperatura en atmósfera inerte o vacío. En este caso, los tiempos de homogenización que regularmente se reportan para que la aleación sea monofásica y ordenada estructuralmente son, como regla, muy prolongados [9, 10, 12-14, 17, 19, 20]. El presente trabajo aborda la síntesis de las siete fases de Laves antes mencionadas en forma de cinta empleando la técnica de temple rotatorio o “melt-

spinning”, así como la caracterización de sus propiedades magnetocalóricas. Esta técnica de fabricación está implementada a escala industrial y es de producción continua y masiva. Es importante destacar que, según nuestro conocimiento, estos materiales no han sido obtenidos con anterioridad por solidificación rápida. Es de interés evaluar si mediante la misma es posible obtener cintas con propiedades similares, o eventualmente superiores, a las reportadas para aleaciones en bulto. Para evaluar esto último, se presenta una comparación con los resultados teóricos y experimentales sobre las propiedades magnetocalóricas reportadas en la literatura por otros autores para muestras policristalinas en bulto.

El presente manuscrito se ha organizado como sigue. En el capítulo 1, *Efecto magnetocalórico*, se presentan las magnitudes físicas que describen las propiedades magnetocalóricas de un material. En el capítulo 2, *Técnicas experimentales de fabricación de cintas, y caracterización microestructural, estructural y magnética*, se describen el procedimiento que se siguió para la preparación de las cintas, así como las técnicas empleadas para su caracterización microestructural, estructural y magnética. Los resultados obtenidos, con sus respectiva discusión y comparación con lo reportado en la literatura para muestras policristalinas en bulto, se recogen en los capítulos 3 y 4, *Propiedades magnetocalóricas de aleaciones RNi_2 obtenidas por solidificación rápida ($R= Tb, Dy, Ho, Er$)*, y *Propiedades magnetocalóricas de aleaciones RAI_2 obtenidas por solidificación rápida ($R= Tb, Dy, Er$)*, respectivamente. Por último, se dan las conclusiones generales. Teniendo en cuenta que los siete compuestos estudiados presentan propiedades estructurales y magnéticas similares, hemos preferido, en

lugar de dar conclusiones en cada capítulo, recoger un resumen de los resultados principales en las Colusiones Generales. Al final de cada sección se enumeran las referencias bibliográficas utilizadas. Todas las magnitudes físicas con que se trabaja están reportadas en el Sistema Internacional de Unidades (SI), a excepción de algunos resultados reportados por otros autores en la literatura que dan las unidades CGS.

Referencias de la introducción.

- [1] Recent developments in magnetocaloric materials K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky, and A. O. Tsokol, Rep. Prog. Phys. **68**, 1479 (2005).
- [2] Advanced magnetocaloric materials: what does the future hold?, V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., Int. J. Refrig. **29**, 1239 (2006).
- [3] Thirty years of near room temperature magnetic cooling: where we are today and future prospects, V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., Int. J. Refrig. **31**, 945 (2008).
- [4] Magnetocaloric materials, K. A. Gschneidner, Jr. and V. K. Pecharsky, Annu. Rev. Mater. Sci. **30**, 387 (2000).
- [5] Hydrogen liquefaction by magnetic refrigeration, K. Kamiya, H. Takahashi, T. Numazawa, H. Nozawa, and T. Yanagitani, Cryocoolers 14, edited by S.D. Miller and R.G. Ross, Jr., Cryocoolers, ISBN 10: 1934021008 **14**, 637 (2007).
- [6] Binary rare earth Laves phases (an overview), K. A. Gschneidner, Jr. and V. K. Pecharsky, Z. Kristallogr. **221**, 375 (2006).
- [7] Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration, K. A. Gschneidner Jr. and V. K. Pecharsky, J. Magn. Mater. **44**, 200 (1999).
- [8] Recent developments in magnetocaloric materials, K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky, and A. O. Tsokol, Rep. Prog. Phys. **68**, 1479 (2005).
- [9] Influence of the crystalline electrical field on the magnetocaloric effect of DyAl₂, ErAl₂, and DyNi₂, P. J. von Ranke, V. K. Pecharsky, and K. A. Gschneidner, Jr, Phys. Rev. B **58**, 12110 (1998).
- [10] Low temperature magnetocaloric properties of HoNi₂, A. M. Gomes, I. S. Oliveira, and A. P. Guimaraes, A. L. Lima, P. J. von Ranke, J. Appl. Phys. **93**, 6939 (2003).

- [11] Specific Heat and entropy of RNi_2 (R: rare earth heavy metals) in magnetic field, A. Tomokiyo, H. Yayama, H. Wakabayashi, T. Kuzuhara, T. Hashimoto, M. Sahashi and K. Inomata, *Adv. Cryo. Eng.* **32**, 295 (1986).
- [12] Anomalous magnetocaloric effect and magnetoresistance in $Ho(Ni,Fe)_2$ compounds, Niraj K. Singh, S. Agarwal, and K. G. Suresh, R. Nirmala, A.K. Nigam, and S. K. Malik, *Phys. Rev. B.* **72**, 014452 (2005).
- [13] A comparative study of the magnetocaloric effect in RNi_2 (R= Dy, Ho, Er) intermetallic compounds, E.J.R. Plaza, V.S.R. de Sousa, M.S. Reisc, P.J. von Ranke, *J. Alloys Compd.* **505**, 357 (2010).
- [14] Influence of the crystalline electrical field on the magnetocaloric effect, P.J. von Ranke, E.P. Nóbrega, I.G. de Oliveira, A.M. Gomes, R.S. Sarthour, *Phys. Rev. B* **63**, 184406 (2001).
- [15] Large magnetic entropy change in $TbAl_2$ and $(Tb_{0.4}Gd_{0.6})Al_2$, F. W. Whang, X. Zhang and F. X. Hu, *App. Phys Lett.* **77**, 1360 (2000).
- [16] The influence of the crystalline electric field on the magnetocaloric effect in the series RAI_2 (R= Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, and Tm), P. J. von Ranke, N. A. Oliveira, M. V. Tovar Costa, E. P. Nobrega. A. Caldas, I. G. de Oliveira, *J. Magn. Magn. Mater.* **226**, 970 (2001).
- [17] Adiabatic demagnetization and magnetocaloric effect of $TbAl_2$, M. Blazkova, M. Rotter, P. Svoboda, E. Santava, J. Sebek, *Czech. J. Phys.* **54**, D331 (2004).
- [18] Magnetoresistivity as a probe to the field-induced change of magnetic entropy in RAI_2 compounds (R= Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er). J.C. P Campoy, E. J. R Plaza, A. A. Coelho, and S. Gama, *Phys. Rev. B* **74**, 134410 (2006).

[19] Role of Fe substitution on the anomalous magnetocaloric and magnetoresistance behaviour in $Tb(Ni_{1-x}Fe_x)_2$ compounds, Niraj K Singh, K G Suresh, D. S. Rana, A. K. Nigam and S K Malik, J. Phys.: Condens. Matter **18**, 10775 (2006).

[20] New magnetic phenomena in $TbNi_2$, E. Gratz, E. Goremychkind, M. Latroche, G. Hilscher, M. Rotterdag, H. Müller, A. Lindbaumdag, H. Michor, V. Paul-Boncour and T. Fernandez-Diaz, J. Phys. Condens. Matter **11**, 7893 (1999).

CAPÍTULO 1. EFECTO MAGNETOCALÓRICO.

En este capítulo se presentan los aspectos conceptuales y teóricos más importantes relacionados con el efecto magnetocalórico (EMC). En el epígrafe 1.1 se definen las magnitudes principales que describen las propiedades magnetocalóricas de un material con transición de segundo orden; para esto nos basamos en una descripción termodinámica en lo que se refiere a materiales ferromagnéticos. En el epígrafe 1.2 se describen las formas indirectas de medir el efecto magnetocalórico; esto es, se describe la forma de caracterizar el efecto magnetocalórico a partir de las mediciones de magnetización en función del campo magnético y las mediciones de calor específico en función de la temperatura y el campo magnético que es la vía más completa para caracterizar de manera indirecta el efecto magnetocalórico. En el epígrafe 1.3 se define la capacidad de refrigeración RC y se describen los diferentes criterios que permiten evaluar esta magnitud y, por tanto, si un material magnetocalórico puede ser o no un buen refrigerante magnético en un determinado rango de temperatura.

1.1 Descripción termodinámica del efecto magnetocalórico (EMC).

El efecto magnetocalórico fue descubierto por Weiss y Piccard en 1917 [1,2]. Este consiste en la respuesta térmica de un material ferromagnético cuando se aplica, o retira, un campo magnético $\mu_0 H$ y se puede medir, en condiciones adiabáticas, mediante variación de temperatura adiabática ΔT_{ad} , o bien, en un proceso isotérmico, mediante variación de entropía magnética ΔS_M . Dicho de otra forma, si

al aplicar un campo magnético a un material ferromagnético los momentos magnéticos tienden a ordenarse según la dirección del campo, lo que lleva a una disminución de la entropía magnética S_M del sistema, por lo tanto, para que la entropía total S_T del sistema permanezca constante, la entropía de la red cristalina S_L deberá aumentar en la misma cantidad, lo que se manifiesta como un incremento en la temperatura del material en condiciones adiabáticas ΔT_{ad} . Este efecto ocurre también en sentido opuesto, esto es, si se retira el campo magnético en condiciones adiabáticas habrá una disminución de la temperatura del material [3].

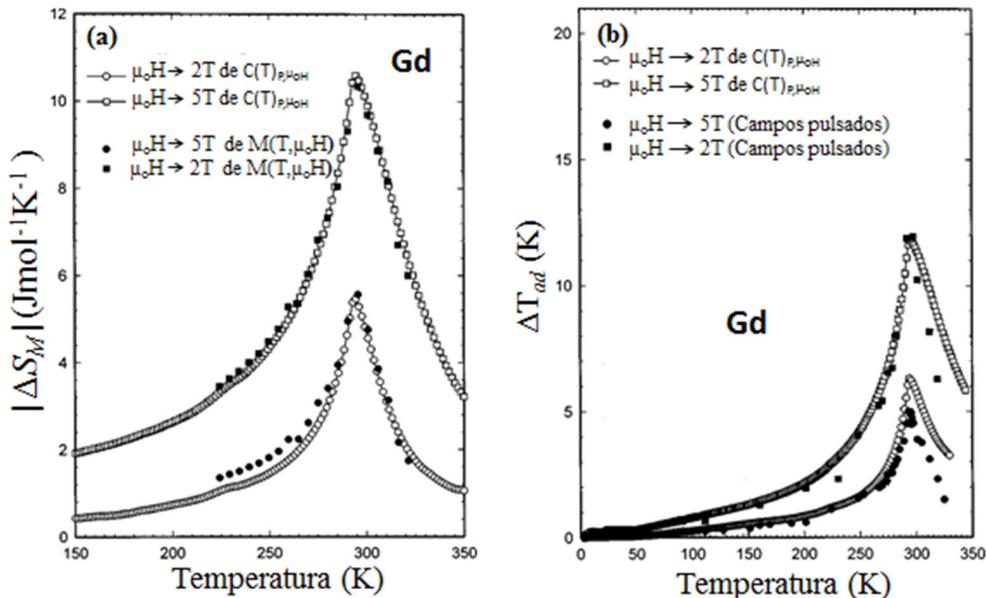


Figura 1.1. Caracterización del EMC en el Gd mediante la curva de variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)$ (a) y de temperatura adiabática $\Delta T_{ad}(T)$ (b) en función de la temperatura para una variación de campo $\mu_0\Delta H$ de 2 T y 5 T. En (a) los símbolos sólidos y abiertos representan la curva $\Delta S_M(T)$ obtenida a partir de las mediciones de magnetización y capacidad calorífica, respectivamente. En (b) los símbolos sólidos y abiertos representan la curva $\Delta T_{ad}(T)$ que se obtiene a partir de mediciones directas aplicando un campo magnético pulsado y mediciones de capacidad calorífica, respectivamente [14].

Tanto la curva de variación de temperatura adiabática ΔT_{ad} como de entropía magnética ΔS_M caracterizan al EMC que, según muestra la [figura 1.1](#), tiene un máximo a la temperatura de Curie T_C del material. La entropía magnética $\Delta S_M(T)$ para un material y un valor dado de $\mu_0 \Delta H$ se mide en $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ o $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Para la descripción de las propiedades magnetocalóricas en un material ferromagnético, vamos a considerar una función termodinámica, la energía libre de Gibbs G . En un sistema magnético, para un valor dado de campo magnético $\mu_0 H$ a una T dada y a una presión p la energía libre de Gibbs, se representa como,

$$G = U - TS + pV - MB \quad (1.1)$$

donde U , S , V y M son la energía interna, la entropía total, el volumen y la magnetización del sistema, respectivamente.

En forma diferencial, esta expresión se escribe como,

$$dG = Vdp - SdT - MdB \quad (1.2)$$

por tanto, los parámetros S , V y M vendrán dados por la primeras derivadas de G ,

$$S(T, B, p) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{pB} \quad (1.3)$$

$$V(T, B, p) = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, B} \quad (1.4)$$

$$M(T, B, p) = - \left(\frac{\partial G}{\partial B} \right)_{H, p} \quad (1.5)$$

De estas ecuaciones anteriores se pueden obtener las llamadas relaciones de Maxwell [4], que son las siguientes,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T, p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H, p} \quad (1.6)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T, H} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{H, p} \quad (1.7)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_{T, p} = - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{M, p} \quad (1.8)$$

La capacidad calorífica a presión constante C_p se define como,

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p \quad (1.9)$$

donde δQ es la cantidad de energía calorífica trasferida a un material para que sufra una variación de temperatura dT . Según la segunda ley de la termodinámica se tiene que,

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (1.10)$$

entonces la capacidad calorífica C_p puede ser dada como,

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (1.11)$$

C_p se mide en JK^{-1} ; sin embargo, como se dijo ya anteriormente cuando se reporta la curva de variación entropía magnética para un material se trabaja con la capacidad calorífica específica, que también se denomina en la literatura como calor específico c_p , lo que lleva a que ΔS_M venga dada en $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ o $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

La entropía total S_{TOTAL} , o S_T , de un material ferromagnético está dada por la suma de tres contribuciones: la entropía asociada a la red cristalina S_L , al movimiento de los electrones S_E y a los momentos magnéticos S_M ; por lo tanto, su variación vendrá dada por,

$$\Delta S_{\text{TOTAL}}(T, \mu_0 H) = \Delta S_L(T) + \Delta S_M(T, \mu_0 H) + \Delta S_E(T) \quad (1.12)$$

Para un material ferromagnético las curvas de entropía total $S_T(T)$ para valores de campo $\mu_0 H_0 = 0$ y $\mu_0 H_1 \neq 0$ a temperaturas en torno a la temperatura de Curie son como se ilustra en la [figura 1.2](#).

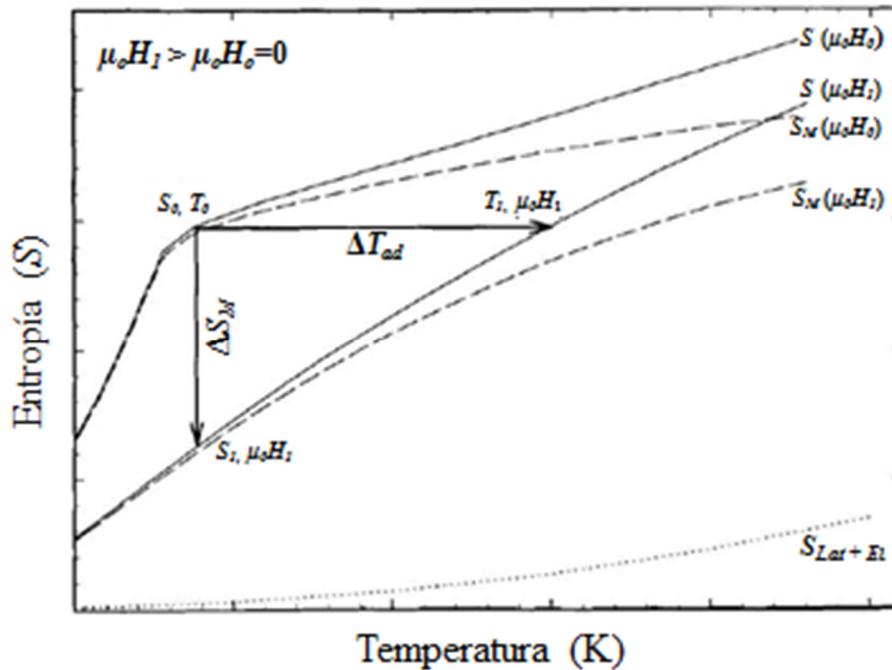


Figura 1.2. Diagrama de entropía versus temperatura $S_T(T)$ para un sólido magnético [8]. El mismo es útil para ilustrar la termodinámica del efecto magnetocalórico. Las líneas sólidas representan la curva $S_T(T)$ a dos valores de campo magnético, $\mu_0 H_0 = 0$ y $\mu_0 H_1 > 0$. La flecha horizontal representa la variación de temperatura ΔT_{ad} en el material en un proceso adiabático, mientras que la flecha vertical la variación de entropía magnética ΔS_M en un proceso isotérmico cuando el campo varía de $\mu_0 H_0 = 0$ a $\mu_0 H_1$ [$\mu_0 \Delta H = \mu_0 H_1 - \mu_0 H_0$]. La línea punteada que aparece en la parte inferior de la figura representa como varía la suma de la entropía electrónica y de red. Por su parte, las líneas discontinuas muestran cómo serían las curvas $S_M(T)$ para los dos valores de campos. S_0 y T_0 representan la entropía y la temperatura a campo cero, y S_1 y T_1 la entropía y temperatura para $\mu_0 H_1$.

La variación de temperatura en condiciones adiabáticas asociada a la estructura magnética del material para una variación de campo magnético viene dada por $\mu_0\Delta H = (\mu_0 H_1 - \mu_0 H_0)$ puede escribirse como:

$$\Delta T_{ad}(T)_{\mu_0\Delta H} = [T(S)_{\mu_0 H_1} - T(S)_{\mu_0 H_0}] \quad (1.13)$$

Por otra parte, la variación de entropía magnética para un proceso isotérmico viene dada por:

$$\Delta S_M(T)_{\mu_0\Delta H} = [S_M(T)_{\mu_0 H_1} - S_M(T)_{\mu_0 H_0}]_T \quad (1.14)$$

Dado que la magnetización y la entropía magnética dependen de la temperatura y campo magnético, entonces su variación viene dada por la relación de Maxwell [5]:

$$\left(\frac{\partial S_M(T, \mu_0 H)}{\partial \mu_0 H} \right)_T = \left(\frac{\partial M(T, \mu_0 H)}{\partial T} \right)_{\mu_0 H} \quad (1.15)$$

Despejando ∂S_M e integrando en ambos miembros de esta ecuación se tiene que:

$$\Delta S_M(T)_{\mu_0\Delta H} = \int_0^{\mu_0 H_{\max}} dS_M(T, \mu_0 H)_T = \mu_0 \int_0^{\mu_0 H} \left(\frac{\partial M(T, \mu_0 H)}{\partial T} \right)_{\mu_0\Delta H} dH \quad (1.16)$$

Esta última expresión es lo que se conoce en la literatura como la relación de Maxwell, y su evaluación numérica permite calcular la curva $\Delta S_M(T)$ a partir de mediciones de magnetización.

Tanto $\Delta S_M(T)$ como $\Delta T_{ad}(T)$ dependen de T y de $\mu_0\Delta H$. Ésta es la razón por la cual cuando se caracteriza un material magnetocalórico es deseable reportar ambas magnitudes como función de T para un valor dado de $\mu_0\Delta H$ en un intervalo de temperatura en torno a la transición o como función de $\mu_0\Delta H$ para una T dada [5]; en este último caso, se suele reportar como varía el valor máximo. A modo de ejemplo, en la figura 1.3 se muestran ambas curvas, $\Delta S_M(T)_{\mu_0\Delta H}$ y $\Delta T_{ad}(T)_{\mu_0\Delta H}$, para el compuesto intermetálico ErAl_2 [6].

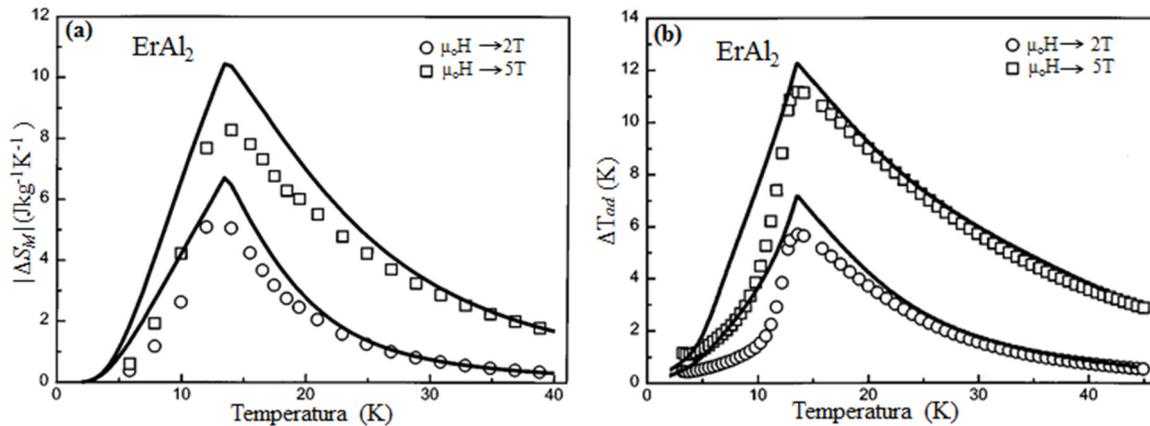


Figura 1.3. Ejemplo de curvas de variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)_{\mu_0\Delta H}$ (a) y de variación de temperatura adiabática $T_{ad}(T)_{\mu_0\Delta H}$ (b) para variaciones de campo $\mu_0\Delta H$ de 2 T y 5 T para el compuesto intermetálico ErAl_2 . Las curvas con línea continua representan curvas calculadas y las curvas con círculos y cuadros huecos representan los valores medidos experimentalmente [6].

Es interesante notar que las curvas de variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)_{\mu_0\Delta H}$ son asimétricas. Esto es, en la región ferromagnética la caída es diferente a lo que se obtiene en la región paramagnética. Lo mismo sucede con las curvas de variación de temperatura adiabática $\Delta T_{ad}(T)_{\mu_0\Delta H}$. El valor máximo de variación de

entropía magnética $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$ suele encontrarse justo a la temperatura de Curie T_c del material. El semi-ancho de la curva δT_{FWHM} es otro parámetro importante que caracteriza a la curva $\Delta S_M(T)_{\mu_0\Delta H}$, ya que se considera como el rango de temperatura de trabajo del material como refrigerante magnético.

1.2 Determinación indirecta del EMC en materiales con transición de segundo orden.

El efecto magnetocalórico se puede calcular de forma indirecta tanto a partir de mediciones capacidad calorífica C_p , o más bien calor específico c_p , en función de la temperatura o de mediciones de magnetización en función del campo magnético en condiciones isotérmicas. Las mediciones de magnetización en función del campo magnético nos permiten calcular la variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)_{\mu_0\Delta H}$ como función de la temperatura aplicando la relación de Maxwell (ecuación 1.16) y las mediciones de capacidad calorífica, ó calor específico, en función de la temperatura, nos permite obtener tanto la curva de variación de temperatura adiabática $\Delta T_{ad}(T)_{\mu_0\Delta H}$ como de variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)_{\mu_0\Delta H}$, según se describe a continuación. Esto último proporciona una caracterización más completa del EMC de un material dado; sin embargo, la mayor parte de los laboratorios no dispone de calorímetros con campo magnético para determinar $C_p(T, \mu_0H)$ lo cual hace que lo más común sea sólo determinar la curva $\Delta S_M(T)$ a partir de mediciones de magnetización.

1.2.1 (a) Mediciones de magnetización

A diferencia de los métodos directos, en que se mide directamente el cambio de temperatura adiabática ΔT_{ad} que experimenta el material mediante un termopar u otro sensor de temperatura, los métodos indirectos permiten obtener la curva $\Delta S_M(T)$ para un valor dado de $\mu_0\Delta H$ a partir de mediciones de magnetización [5,7,8] o bien las curvas $\Delta S_M(T)$ y $\Delta T_{ad}(T)$, también para un valor dado de $\mu_0\Delta H$, a partir de las mediciones de capacidad calorífica [5,9,10]. Sin embargo, como se dijo ya anteriormente, lo más común en la literatura es hacer mediciones de magnetización con lo cual se puede obtener a partir de la relación de Maxwell la curva $\Delta S_M(T)$. En este caso se deben medir un conjunto de isothermas de magnetización $M(\mu_0H)$ cada cierto intervalo de temperatura ΔT en la región donde el material presenta su transición ferromagnética.

La curva de variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)$ para una variación de campo dada $\mu_0\Delta H$, se obtiene mediante una evaluación numérica de la relación de Maxwell:

$$\Delta S_M(T)_{\mu_0\Delta H} = \mu_0 \int_0^{\mu_0 H_{\max}} \left(\frac{\partial M(T, \mu_0 H)}{\partial T} \right)_{\mu_0 H} dH \quad (1.17)$$

y esto se hace integrando los valores de magnetización para una variación de campo de 0 a $\mu_0\Delta H_{\max}$ para cada temperatura. Así, se obtiene el área bajo cada isoterma, de manera que el área entre una isoterma y la siguiente es proporcional a la variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)$ para esa variación de campo. La precisión en los valores que se obtienen de $\Delta S_M(T)$ calculados a partir de los datos

experimentales de magnetización depende de la exactitud en la medición del momento magnético, temperatura (T) y el campo $\mu_0 H$ [7,8].

1.2.2 (b) Mediciones de capacidad calorífica.

La capacidad calorífica, es una magnitud física fundamental de los materiales. Esta indica cuanta energía térmica Q puede absorber un cuerpo para que sufra un cambio de temperatura ΔT [4]. La capacidad calorífica de una sustancia a una temperatura T dada se define como:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (1.18)$$

Para un material, tenemos la capacidad calorífica isobárica C_p y la capacidad calorífica isovolumétrica C_v . De a la ecuación 1.11 tenemos que estas se representan como,

$$C_p = \left(\frac{\Delta Q}{dT} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (1.19)$$

$$C_v = \left(\frac{\Delta Q}{dT} \right)_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v \quad (1.20)$$

y su diferencia está dada por,

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1.21)$$

En muchos sólidos la diferencia entre C_p y C_v es pequeña (alrededor de 5% a temperatura ambiente) y decrece conforme disminuye la temperatura. Como ya se sabe, para un gas ideal $C_p - C_v = R$, donde R es la constante del gas ideal.

Para un material ferromagnético, existen tres contribuciones a la capacidad calorífica total: la contribución estructural C_L , electrónica C_E y magnética C_M , esto es:

$$C_{p_{total}} = C_L + C_E + C_M \quad (1.22)$$

La capacidad calorífica C_p total de un material dado se puede determinar experimentalmente con precisión, sin embargo, en la práctica, las contribuciones C_L , C_E y C_M a la capacidad calorífica son más difíciles de determinar de forma precisa [4].

Las capacidades caloríficas relacionadas a un sistema magnético pueden ser introducidas por analogía con C_p y C_v ,

$$C_H = \left(\frac{\Delta Q}{dT} \right)_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H \quad (1.23)$$

$$C_M = \left(\frac{\Delta Q}{dT} \right)_M = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_M \quad (1.24)$$

donde C_H y C_M son las capacidades caloríficas a campo magnético y magnetización constante (momento magnético), respectivamente, y su diferencia está dada por,

$$C_H - C_M = -T \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_M \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \quad (1.25)$$

Lo cual es análogo a la ecuación 1.21. Debe notarse que hay una correspondencia entre las variables P y V, y H y M, respectivamente [4].

A partir de mediciones de capacidad calorífica en función de la temperatura $C(T)_{p, \mu_0 H}$ a campo cero y para un valor dado de campo magnético $\mu_0 H$ se puede obtener la mas completa caracterización del efecto magnetocalórico en materiales magnéticos, ya que se pueden determinar las curvas de entropía total en función de la temperatura, según se ilustró en la figura 1.2, a partir de las mismas la variación de entropía magnética y la variación de temperatura adiabática [11].

Por tanto, la capacidad calorífica de un sistema magnético para un valor de campo magnético dado, se define como:

$$C(T)_{p, \mu_0 H} = T \left[\frac{\partial S_M(T, \mu_0 H)}{\partial T} \right]_{\mu_0 H} \quad (1.26)$$

A modo de ejemplo, en las figuras 1.4(a) y (b) se presentan las curvas capacidad calorífica específica, o calor específico, $c_p(T)$ a diferentes valores de campo magnético $\mu_0 H$ para muestras de dos materiales: $Dy_{0.25}Er_{0.75}Al_2$ y GdPd [12].

Como es de esperar, en ambos casos a mayor valor de campo magnético $\mu_0 H$ se hace menos agudo el pico de la curva $c_p(T)$ que aparece a $T=T_C$.

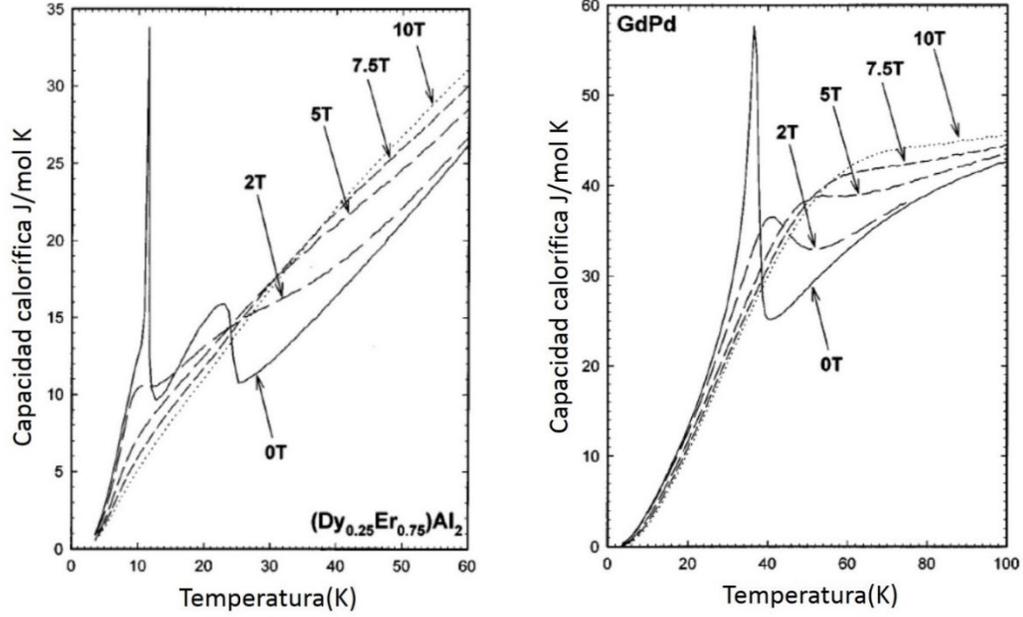


Figura 1.4. Ejemplo de curvas de capacidad calorífica específica, o calor específico, en función de la temperatura $C(T)_{P,\mu_oH}$ para valores de campo magnético μ_oH de 0 T, 2 T, 5 T, 7.5 T y 10 T para muestras de las aleaciones $Dy_{0.25}Er_{0.75}Al_2$ (a) y GdPd (b) [12].

La entropía total de un material en presencia de campo magnético $S_{\tau}(T, \mu_oH)$ está definida mediante la siguiente expresión,

$$S(T, \mu_oH) = \int_0^T \frac{C(T, \mu_oH)}{T} dT \quad (1.27)$$

En la práctica, la entropía total partir de las mediciones de calor específico se calcula a partir de la siguiente ecuación [12].

$$S(T_n)_{\mu_oH} = 0.5 \left\{ C(T_1, \mu_oH)_{\mu_oH} + \sum_{i=1}^{n-1} \left[\left(\frac{C(T_i, \mu_oH)}{T_i} + \frac{C(T_{i+1}, \mu_oH)}{T_{i+1}} \right) (T_{i+1} - T_i) \right] \right\} \quad (1.28)$$

La forma para determinar $\Delta S_M(\mu_o H, T)$ y $\Delta T(\mu_o H, T)$ a partir de las curvas $S(\mu_o H, T)$ se ilustra en la [figura 1.2](#).

La entropía total $S_T(T)$ del material para estos valores de campo viene dada por:

$$S(T)_{P, \mu_o H_i} = \int_0^T \frac{C(T)_{P, \mu_o H_i}}{T} dT \quad (1.29)$$

y

$$S(T)_{P, \mu_o H_f} = \int_0^T \frac{C(T)_{P, \mu_o H_f}}{T} dT \quad (1.30)$$

Al sustituir estas dos expresiones en la ecuación (1.3) e integrando en un intervalo de 0 a una temperatura T dada, se obtiene la expresión que permite calcular la variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)$ a partir de las curvas de calor específico $C(T)_{P, \mu_o H}$ [\[9, 10\]](#):

$$\Delta S_M(T)_{\mu_o \Delta H} = \Delta S(T)_{\mu_o \Delta H} = \int_0^T \left(\frac{C(T)_{P, \mu_o H_f} - C(T)_{P, \mu_o H_i}}{T} \right)_{\mu_o \Delta H} dT \quad (1.31)$$

Por otra parte, la variación de temperatura adiabática $\Delta T_{ad}(T)$, para un valor dado de $\mu_o \Delta H$, se puede calcular mediante la siguiente expresión [\[9, 10\]](#):

$$\Delta T_{ad}(T)_{\mu_o \Delta H} = -\mu_o \int_{\mu_o H_i}^{\mu_o H_f} \left(\frac{T}{C(T, \mu_o H)} \right)_{\mu_o \Delta H, P} \left(\frac{\partial M(T, \mu_o H)}{\partial T} \right)_{\mu_o \Delta H, P} dH \quad (1.32)$$

A modo de ejemplo, en la [figura 1.5](#) se presentan las curvas de variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)_{\mu_o \Delta H}$ y variación de temperatura adiabática $\Delta T_{ad}(T)_{\mu_o \Delta H}$ para una muestra de Gd obtenidas a partir de las mediciones de calor específico [\[7\]](#).

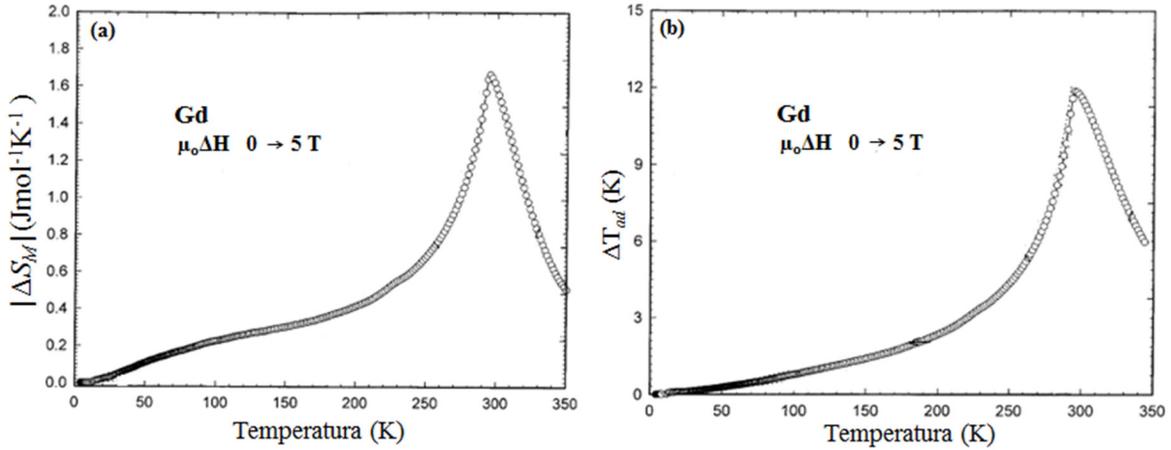


Figura 1.5. Ejemplo de curvas de variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)_{\mu_0\Delta H}$ (a) y de variación de temperatura adiabática $\Delta T_{ad}(T)_{\mu_0\Delta H}$ (b) medidas experimentalmente para el Gd para una variación de campo $\mu_0\Delta H$ de 5 T. Las mismas fueron obtenidas a partir de mediciones de capacidad calorífica $C_P(T)$ [7].

Obsérvese que la forma de las curvas $\Delta S_M(T)$ y $\Delta T_{ad}(T)$ en ambos casos es muy similar, tanto el valor máximo de variación de entropía magnética $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$ y el valor máximo de variación de temperatura adiabática $\Delta T_{ad}^{\text{peak}}$ se encuentran a la temperatura de transición [7].

1.3 Capacidad de refrigeración (RC) de un material magnetocalórico.

La capacidad de refrigeración RC (en inglés, “refrigeration capacity” RC o “relative cooling power RCP ”) es un parámetro importante para evaluar la capacidad de enfriamiento de materiales magnetocalóricos empleados en refrigeración magnética y se define como la cantidad de calor que un material magnetocalórico puede transferir del foco frío al foco caliente si se considera un ciclo ideal de refrigeración

[13]. Esta magnitud, que se mide en Jkg^{-1} , permite estimar y comparar la eficiencia refrigerativa de diferentes materiales magnéticos [13].

Ahora bien, es importante decir que RC es un parámetro magnetocalórico significativo siempre y cuando el material posea una variación de temperatura adiabática significativa. La capacidad de refrigeración RC para una variación dada de campo magnético $\mu_0\Delta H$ se puede estimar a partir de la curva de variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)$ de tres maneras distintas, como se ilustra en la [figura 1.6](#).

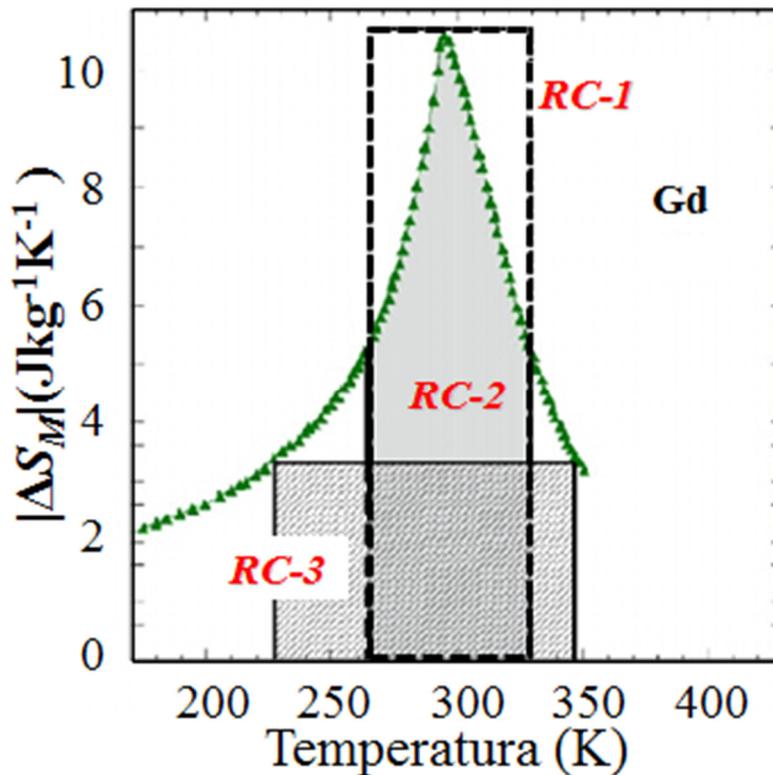


Figura 1.6. Curva de variación de entropía magnética en función de la temperatura para el Gd metálico [14]. En la misma se ilustran los tres métodos con que se puede estimar la capacidad de refrigeración RC de un material: $RC-1$, $RC-2$, y $RC-3$.

Para obtener $RC-1$ se toma el valor máximo de la entropía magnética $|\Delta S_M^{peak}|$ y se multiplica por el intervalo de temperatura que corresponde al semi-ancho de la curva de entropía magnética en función de la temperatura δT_{FWHM} :

$$RC-1 = |\Delta S_M^{peak}| \cdot \delta T_{FWHM} \quad (1.33)$$

Para obtener $RC-2$ se calcula el área debajo de la curva $\Delta S_M(T)$ que corresponde a su semi-ancho δT_{FWHM} ; es decir, el área bajo la curva comprendida entre la temperatura del foco frío T_{cold} y la temperatura del foco caliente T_{hot} : $\delta T_{FWHM} = T_{hot} - T_{cold}$:

$$RC-2 = \int_{T_{Cold}}^{T_{Hot}} [\Delta S_M(T)]_{\mu_o H} dT \quad (1.34)$$

Para el caso de $RC-3$, se debe calcular el área del rectángulo de mayor área que se pueda inscribir debajo de la curva $\Delta S_M(T)$, según se describe en la referencia 13. Para mejorar la capacidad de refrigeración de los materiales para refrigeración magnética se deberá buscar aumentar el valor máximo de la curva de variación de entropía magnética $|\Delta S_M^{peak}|$ y expandir el rango del semiancho δT_{FWHM} de la curva $\Delta S_M(T)$. En la practica, es difícil encontrar estas características en materiales monofásicos, hoy en día muchas investigaciones se dirigen hacia el diseño de materiales para expandir el δT_{FWHM} con valor considerables de $\Delta S_M(T)$, para esto se incluyen varios procesos tales como tratamientos térmicos, obtención de materiales

nanoestructurados, y formación compositos. Para sistemas multifasicos la magnetización total del sistema es la suma de las magnetizaciones de las distintas fases que lo componen. En un composito, la capacidad de refrigeración dependerá de la anchura de la curva ΔS_M , del δT_{FWHM} , del valor de campo aplicado $\mu_0 H_0$ y de la separación entre las temperaturas de Curie T_C de las fases. Para los fines de refrigeración magnética, la variación de temperatura adiabática $\Delta T_{ad}(T)_{\mu_0 \Delta H}$ del material refrigerante no debera ser mayor que el semiancho δT_{FWHM} , ya que, si asi fuera, el material refrigerante estaría trabajando en una zona en donde el efecto magntocalorico es despreciable, no contribuyendo al proceso de refrigeración [15].

1.4 Referencias del capítulo.

- [1] Le phénomène magnetocalorique, Weiss and Piccard, J. Phys. (Paris), 5th Ser. 7: 103-109 (1917).
- [2] Who discovered the magnetocaloric effect?, A. Smith, Eur. Phys. J. **38**, 507-517 (2013).
- [3] Theoretical aspects of the magnetocaloric effect, N.A. de Oliveira, P.J. von Ranke, Phys. Reports **489**, 89 (2010).
- [4] The magnetocaloric effect and its applications, A. M Tishin, Y.I Spichkin ISBN: 0750309229 (2003).
- [5] Magnetocaloric materials, K. A. Gschneidner, Jr. and V. K. Pecharsky, Annu. Rev. Mater. Sci. **30**, 387 (2000).
- [6] Experimental device for study the magnetocaloric effect in pulse magnetic fields, S. Y. Dan'kov, A. M. Tishin, V. K. Pecharsky, and K. A. Gschneidner, Jr., Rev. Sci. Instrum. **68**, 2432 (1997).
- [7] Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr., J. Magn. Magn. Mater. 44, **200** (1999).
- [8] Magnetic measurements: A powerful tool in magnetic refrigerator design.M. Földeàki, R. Chahine, and T. K. Bose, J. Appl. Phys. **77**, 3528 (1995).
- [9] Magnetic refrigerator materials: properties and application, V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., Adv. Cryog. Eng. **42A**, 423 (1996).
- [10] Thermodynamics of the magnetocaloric effect. V. K. Pecharky, K. A. Gschneidner and A. M. Tishin, Phys. Rev. B, **64**, 144406 (2001).

- [11] Magnetocaloric effect from indirect measurements: magnetization and heat capacity, V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr. J. Appl. Phys. **86**, 565 (1999).
- [12] Magnetocaloric effect and heat capacity in the phase-transition region, A. M. Tishin, K. A. Gschneidner, V. K. Pecharsky, Phys. Rev. B., **59**, 503 (1999).
- [13] General analysis of magnetic refrigeration and its optimization using a new concept: maximization of refrigerant capacity, M.E Wood and W.H Potter, Cryogenics, **25**, 667(1985).
- [14] Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium, Dan'kov S Yu, Tishin A M, Pecharsky V K and Gschneidner K A Jr, Phys. Rev. B, **57**, 3478 (1998).
- [15] The maximum possible magnetocaloric ΔT effect, V.I.Zverev, A.M. Tishin and M. D. Kuzmin, J. Appl. Phys. **86**, 565 (2010).

CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE FABRICACIÓN DE CINTAS, Y CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL, ESTRUCTURAL Y MAGNÉTICA.

2.1 Fabricación de cintas por solidificación rápida mediante la técnica de temple rotatorio ó “melt-spinning”.

Las cintas de las fases de Laves RNi_2 y RAl_2 con $R= Tb, Dy, Ho, Er$ fueron producidas a partir de aleaciones en bulto previamente fabricadas por fusión mediante arco eléctrico en atmósfera controlada. Para obtener la aleación en bulto se utilizó Tb, Dy, Ho, y Er de pureza 99.9% (Aldrich); Ni y Al de pureza 99.99% y 99.999 % (Alfa Aesar), respectivamente, en el porcentaje en peso de acuerdo a la relación estequiométrica 1:2 (no fue necesario adicionar exceso alguno de estos dos elementos para conseguir dicha relación, ya que su presión de vapor es muy baja [1]). Estos elementos se fundieron en atmósfera controlada de Argón de alta pureza (99.999 %) dando lugar a perlas de 3 g aproximadamente de estos compuestos. Para mejorar la homogeneidad, las perlas se fundieron tres veces. Una vez concluido este proceso se determinó por pesada simple que no hubo pérdida de masa. La [figura 2.1\(a\)](#) muestra el equipo de temple rotatorio o “melt-spinning”, Edmund Bühler model SC system, donde fueron fabricadas las fases de Laves estudiadas en forma de cinta. El mismo dispone de un sistema de vacío y suministro de gas inerte (argón o helio) de alta pureza ($\geq 99.999\%$) para purgar y limpiar la misma, una conexión eléctrica para alimentar la bobina de inducción, una fuente de radiofrecuencia de elevada potencia, que se usa para fundir la aleación mediante corrientes inducidas en el material, y una conexión de gas inerte de

presión regulable conectada al crisol de cuarzo, que permite aplicar la sobrepresión necesaria para expulsar la aleación fundida sobre el disco de cobre en rotación. Antes de efectuar la fusión de la aleación por radiofrecuencia, la cámara se purga repetidas veces (mediante varios ciclos de vacío-gas inerte), con el objeto de evacuar el oxígeno. La solidificación por enfriamiento ultrarrápido inicia cuando el chorro de metal contacta la rueda de cobre (de 20 cm de diámetro) y finaliza cuando éste sale despedido tangencialmente de la superficie de la rueda. La aleación solidificada tiene forma de cinta, con un grosor que puede típicamente variar entre 5 y 50 μm dependiendo de la velocidad tangencial de la rueda v [2].

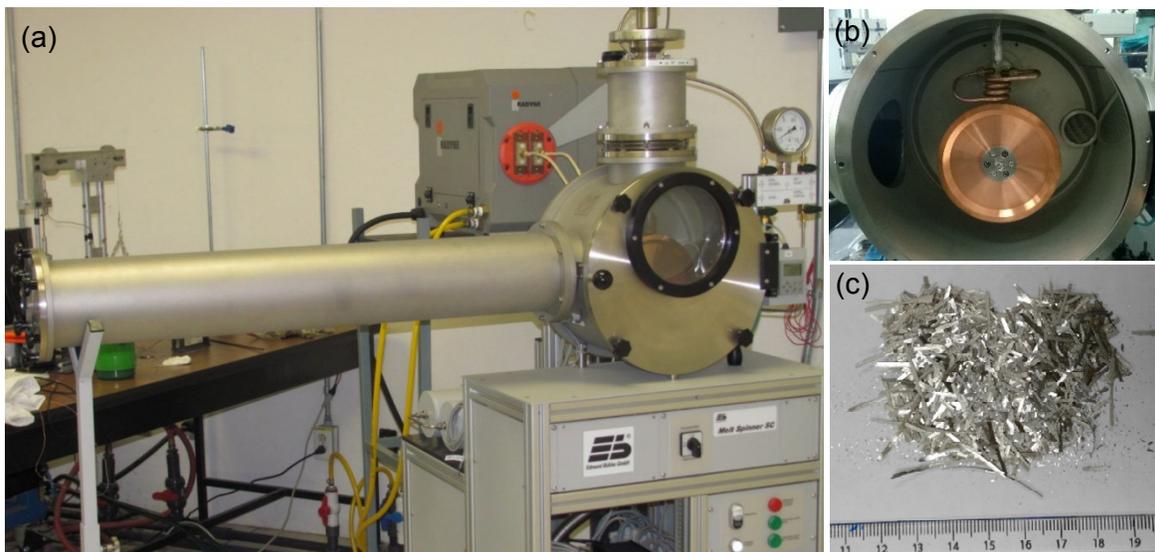


Figura 2.1(a) Equipo de temple rotatorio o “melt-spinner”, Edmund Bühler modelo SC system, donde se efectuó la preparación las fases de Laves RNi_2 y RAI_2 con $R = \text{Tb, Dy, Ho, Er}$ en forma de cinta. **(b)** fotografía del interior de la cámara del “melt-spinner” en que se efectuó la preparación de las cintas. En la misma se observa dónde ocurre el proceso de fusión de la aleación, la bobina de radio frecuencia, y la rueda de cobre sobre la que se inyecta el metal líquido para producir las cintas; **(c)** fotografía donde aparecen las cintas típicas de las fases de Laves estudiadas en este trabajo

Mediante esta técnica de enfriamiento ultrarrápido se producen, o bien cintas metálicas largas y continuas - como, por ejemplo, en el caso de las aleaciones amorfas [3] - o bien trozos cortos y quebradizos cuando el material cristaliza, que es el caso de los compuestos intermetálicos basados en elementos de las tierras raras y metales de transición [4]. Cuando el material cristaliza, la microestructura de las cintas, o trozos de cinta, depende fuertemente de la velocidad tangencial de giro de la rueda, v , ya que este parámetro determina la rapidez de extracción de calor según la dirección perpendicular al disco (y al plano de las cintas). En la mayoría de estos equipos v suele variar entre 5 y 60 ms^{-1} [2]. En la figura 2.1(b) se muestra el interior de cámara de “melt-spinner” utilizado para producir las cintas que se estudian en este trabajo. Se puede ver la rueda de cobre sobre la que se inyecta el metal fundido para dar lugar a la formación de las cintas. En la figura 2.1 (c) aparecen las cintas típicas de las fases de Laves estudiadas en este trabajo. Como se puede observar, las cintas son de distintas longitudes; esto se debe a la fragilidad que presentan estos compuestos. La anchura de las cintas varió entre 0.7 y 1 mm. Las cintas de DyNi_2 , TbNi_2 y DyAl_2 que se estudiaron en este trabajo no fueron elaboradas por el autor, sino obtenidas por su director de tesis. Sin embargo, las cintas de HoNi_2 , ErNi_2 , TbAl_2 , y ErAl_2 , fueron fabricadas por el autor en el laboratorio de tratamiento térmico de la División de Materiales Avanzados en el IPICYT. En la tabla I se muestran los parámetros utilizados en cada caso para fabricar las cintas de los diferentes materiales estudiados.

Tabla I. Parámetros usados en el equipo de temple rotatorio o “melt-spinning”, Edmund Bühler model SC system, durante la fabricación de las cintas de las diferentes fases de Laves estudiadas.

Aleación	v (ms ⁻¹)/ ϕ (mm)	ΔP (mBar)/ P_L (Torr)	T_L (°C)/ P (%)	Q /Coil(μ H)
TbNi ₂	20/0.6	-	-	-
DyNi ₂	25/0.6	-	-	-
HoNi ₂	20/0.6	150/800	1360/100	50/0.5
ErNi ₂	25/0.7	200/800	1380/95	50/0.5
TbAl ₂	20/0.6	150/800	1400/90	50/0.5
DyAl ₂	30/0.6	-	-	-
HoAl ₂	20/0.6	150/800	1510/90	55/0.5
ErAl ₂	20/0.6	150/800	1450/100	50/0.5

2.2 Análisis por difracción de rayos X.

Esta técnica permite identificar las fases presentes en un material y caracterizarlas estructuralmente (determinar el tipo de estructura cristalina, los parámetros de la celda cristalina, la posición de los átomos dentro de la celda, entre otros aspectos) [7]. Los patrones de difracciones de rayos X de las cintas estudiadas fueron obtenidos a temperatura ambiente para muestras finamente pulverizadas en dos difractómetros de polvo: (a) Brüker, modelo D8 Advance empleando radiación CuK α ($\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1.5406 \text{ \AA}$), y; (b) Rigaku Stamtlab. El paso empleado fue de $2\theta = 0.02^\circ$. La identificación cualitativa de fases se hizo con un software que contiene la base de datos del Internacional Center for Diffraction data (ICDD) versión ICDD DDView+ 4.10.0 y PDF-4+2011 RDB 4.1002. El mismo se encuentra disponible en el Laboratorio de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN). Se hizo también un análisis mediante el método de Le Bail y Rietveld del patrón de difracción de rayos X de polvos de las muestras obtenidas [6]. Con este fin se realizó

un entrenamiento básico y se recibió asesoría por parte del Dr. Pablo Álvarez Alonso de la Universidad del País Vasco, España.

El ajuste Le Bail y Rietveld de los datos estructurales a partir de los difractogramas de polvo de las cintas se llevó a cabo usando el programa FullProf versión 5.30 - Mar2012-ILL JRC (que es una aplicación gratuita que se puede bajar del sitio <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>) [8].

2.3 Microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de rayos X.

La Microscopia electrónica de barrido (en inglés “scanning electron microscopy”, SEM), provee información sobre la microestructura y la composición química elemental de un material: topografía, morfología, distribución de fases, y diferencias composicionales (distribución de elementos químicos mediante la detección de los electrones retrodispersados). Actualmente hay microscopios SEM que pueden alcanzar una resolución de nm y magnificaciones, o aumentos, de hasta 150.000x. Para determinar la composición química elemental el microscopio debe disponer de un espectrómetro de dispersión de rayos X (en inglés “energy dispersive X ray spectroscopy”, EDS). Esta técnica consiste en generar un haz de electrones que barre cierta área de la superficie de una muestra y detectar los rayos X generados cuando el haz interactúa con la muestra. La detección de los rayos X emitida permite hacer el análisis químico elemental. La [figura 2.3](#) ilustra las diferentes señales obtenidas al hacer incidir un haz de electrones sobre una muestra.

Los estudios SEM se hicieron en un microscopio electrónico de barrido de la firma FEI, modelo FIB DUAL BEAM FEI HELIOS 600 NANOLAB, equipado con un detector EDS (de la firma EDAX).

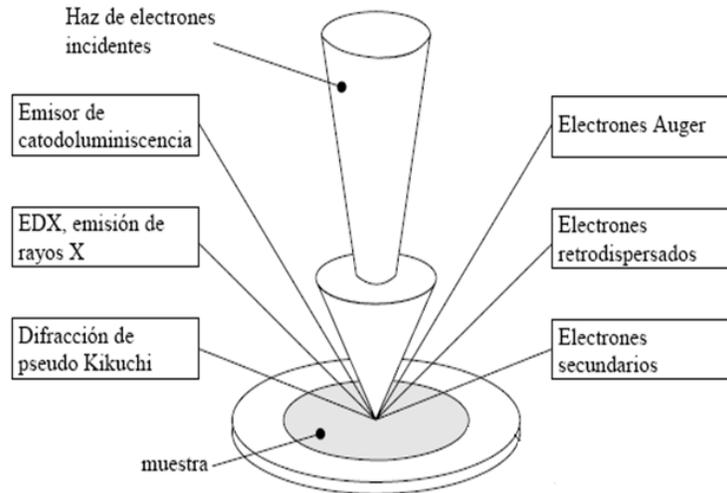


Figura 2.3. Representación esquemática del haz electrónico de un microscopio electrónico de barrido. El haz de electrones incide sobre el material hasta cierta profundidad (la cuál varía en función de la energía de los electrones) y al interactuar con el mismo se generan rayos X, electrones retrodispersados, electrones tipo Auger y electrones secundarios [9].

Las micrografías que se reportan se hicieron en régimen de electrones secundarios sobre la sección transversal y la cara de contacto y no contacto con la rueda, para caracterizar la estructura granular de las cintas por ambas caras y en su sección transversal, así como la morfología de los granos y si se tiene o no crecimiento preferencial, lo que daría lugar a cierta textura cristalográfica.

2.4 Mediciones de magnetización

Para la caracterización magnética de las muestras estudiadas se utilizó la opción de magnetometría vibracional de una plataforma de medición de campo magnético y temperatura, en inglés “Physical Property Measurement System” (PPMS) de la firma Quantum Design modelo Dynacool [ver figura 2.4 (a)]. La misma consta de una bobina superconductora que produce un campo máximo de 9 T, y permite variar la temperatura entre 1.9 K y 400 K. La técnica de magnetometría vibracional, en inglés “vibrating-sample magnetometry” (VSM), permite medir el momento magnético m de un sólido en función del campo magnético aplicado, $\mu_0 H$, la temperatura T , el ángulo, y el tiempo [10]. Según ilustra la figura 2.4 (b), esta técnica está basada en la medición del voltaje inducido en un sistema de bobinas de detección debido a la variación de flujo que produce una muestra que oscila sinusoidalmente (que es proporcional a su momento magnético). Un magnetómetro vibracional estándar tiene una sensibilidad de hasta 10^{-6} emu. En nuestro trabajo, esta técnica ha sido usada para medir las isothermas de magnetización en función del campo magnético, $M(\mu_0 H)$ hasta un campo magnético máximo de 5 Tesla, y las curvas de magnetización en función de la temperatura manteniendo el campo constante, $M(T)$ (o curvas termomagnéticas).

Las medidas se realizaron en trozos de cinta de unos 4 mm de longitud recubierto por dos cintas de Kapton para mantenerla fija. El campo magnético fue aplicado a lo largo de la cinta para minimizar el efecto del campo desmagnetizante (H_d). Se midieron también las isothermas de magnetización para una muestra de cinta

pulverizada con geometría cilíndrica; para las mismas se hizo también la corrección debido al campo desmagnetizante [10].



Figura 2.4. (a) Plataforma Quantum Design PPMS® modelo Dynacool®-9T. (b) Esquema del magnetómetro de muestra vibrante [10].

Para determinar la temperatura de Curie, T_C , de las fases de Laves en forma de cinta se midieron las curvas termomagnéticas en régimen de enfriamiento obtenidas para $\mu_0 H = 5$ mT con una velocidad de enfriamiento de 1.0 K/min; los datos se midieron punto a punto.

2.5 Mediciones de calor específico

Para las mediciones de calor específico c_p en las fases de Laves en forma de cinta se utilizó la opción de capacidad calorífica en una plataforma de medición de campo

magnético y temperatura, en inglés “Physical Property Measurement System” (PPMS) de la firma Quantum Design modelo Evercool-I que consta de una bobina superconductora que produce un campo máximo de 9 T, y permite variar la temperatura entre 1.9 K y 400 K. La opción de calor específico mide el cambio de temperatura que experimenta una muestra en respuesta a cierta cantidad de calor entregada [11]. Para hacer las mediciones de calor específico en las muestras primero se midió la “addenda” en un determinado rango de temperatura para valores de campo magnético de 0, 2 y 5 T.

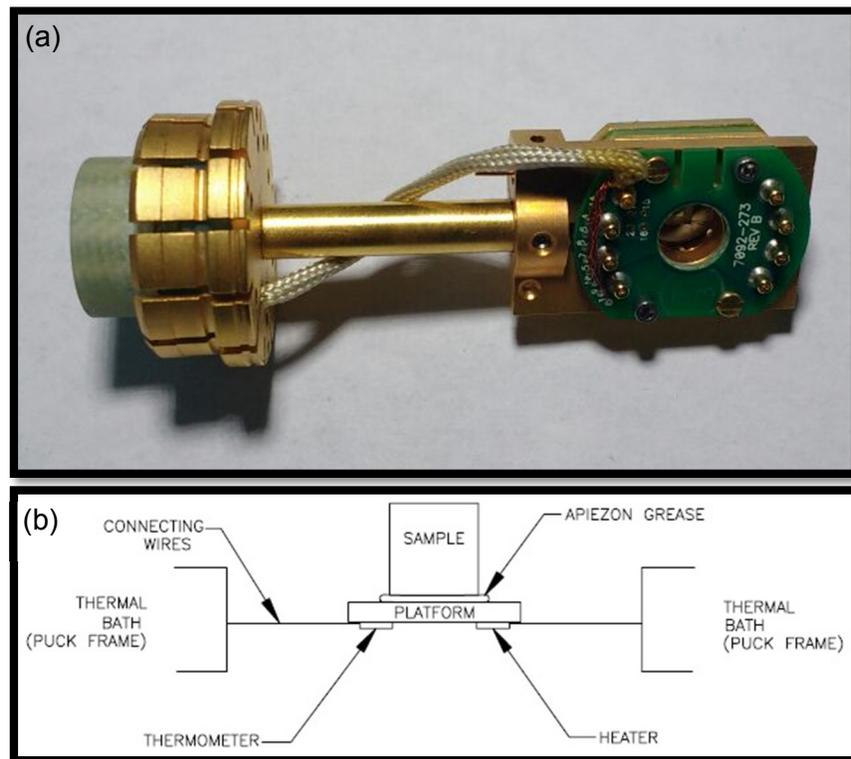


Figura 2.5. (a) Puck vertical para mediciones de calor específico. (b) Esquema de la plataforma sobre la cual se coloca la muestra en la opción de medición de calor específico de la plataforma PPMS.

La llamada “addenda” no es más que la curva de calor específico (o capacidad calorífica) en función de la temperatura de la grasa conductora térmica sobre la cual se coloca la muestra a medir; la grasa conductora térmica que QD recomienda usar es Apiezon tipo N. El calor específico en las cintas para cada valor de campo magnético se obtuvo sustrayendo el calor específico de la “addenda” al calor específico total. En la [figura 2.5](#) se muestra la imagen de un puck vertical utilizado en las mediciones de calor específico de las cintas en el PPMS.

Las medidas se realizaron en trozos de cintas de unos 3 mm de longitud montadas sobre una delgada capa de grasa la cual provee el contacto térmico requerido con la plataforma [[ver figura 2.5 \(b\)](#)] [11]. El campo magnético fue aplicado a lo largo de la cinta para minimizar el efecto del campo desmagnetizante $\mu_0 H_d$.

2.6 Referencias del capítulo.

- [1] CRC Handbook of Chemistry and Physics, David R. Lide (Editor), 79th edition, ISBN-10: 0849304792 (1999).
- [2] Melt-spinning technique for preparation of metallic glasses, R.C. Budhani, T.C Goel, K.L Chopra, Mater. Sci. **4**, 549 (1982).
- [3] The rapid solidification processing of materials: science, principles, technology, advances, and applications, Enrique J. Lavernia, T. S. Srivatsan, J Mater Sci. **45**, 287 (2010).
- [4] Basic Mechanical Properties and Lattice Defects of Intermetallic Compounds, J. H. Westbrook and R. L Fleischer, John Wiley and Sons, LTD. ISBN: 0 471 61175 1 (2000).
- [5] Introduction to X-Ray powder diffractometry, R. Jenkins, R. L. Snyder, Wiley-Interscience, ISBN: 978-0471513391 (1996).
- [6] El Método de Rietveld, Vicente José Esteve Cano, publicaciones de la Universitat Jaume I, ISBN: 84-8021-575-5 (2006).
- [7] Characterization of materials, E. N. Kaufmann (Ed.), Volume 1, John Wiley & Sons ISBN: 978-0-471-26882-6 (2003).
- [8] An introduction to the program FULLPROF. Rodríguez-Carvajal. Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CRS) France (<http://www-llb.cea.fr/fullweb/winplotr/winplotr.htm>), (2000).
- [9] Physical principles of electron microscopy - An Introduction to TEM, SEM, and AFM, R. F. Egerton, Springer, ISBN: 978-0-387-25800-3, (2005).
- [10] B. D. Cullity, C. D. Graham, Introduction to magnetic materials, IEEE Press-Wiley ISBN: 978-0-471-47741-9 (2009).
- [11] Physical Property Measurement System, Heat capacity User's Manual, Quantum Design, Part Number 1085-150, H-1.

CAPÍTULO 3. Propiedades magnetocalóricas de aleaciones RNi_2 obtenidas por solidificación rápida (R= Tb, Dy, Ho, Er).

3.1 Introducción y objetivos del capítulo.

En este capítulo se describen propiedades estructurales, magnéticas y magnetocalóricas de las fases de Laves RNi_2 con R= Tb, Dy, Ho y Er, que hasta el momento han sido estudiadas y reportadas en la literatura por otros autores para muestras en bulto. Se presentan los resultados obtenidos por el autor sobre la caracterización magnetoestructural y magnetocalórica de los 4 compuestos RNi_2 estudiados en forma de cinta. Por su parte, en el epígrafe 3.3.2 se muestran las propiedades magnetocalóricas del compuesto bifásico con mejores propiedades que se puede obtener a partir de las fases de Laves $TbNi_2$ y $DyNi_2$ en forma de cinta. Cabe destacar que en varios casos los resultados obtenidos para las propiedades magnetocalóricas en las fases de Laves en forma de cinta son superiores que las reportados en la literatura para los mismos compuestos en muestras policristalinas en bulto. Esto se debe, principalmente, a que estos compuestos tienen una marcada anisotropía de la magnetización, que combinada con el método de fabricación, permite obtener cintas formadas por granos cuyo eje principal de crecimiento es paralelo al eje de fácil magnetización (estando ambos según la dirección de formación de la cinta). Es importante notar que al pie de cada tabla se enumeran las referencias de los datos que se recogen en la misma; sin embargo, ésta numeración no coincide con la de las referencias que se listan al final del capítulo.

3.2 Revisión bibliográfica: estructura, propiedades magnéticas, y efecto magnetocalórico de aleaciones RNi_2 (R= Tb, Dy, Ho y Er).

3.2.1 Estructura y propiedades magnéticas.

Muchas tierras raras forman compuestos conocidos como fases de Laves [1]. De todas las fases de Laves que actualmente se han preparado, más del 60 % contienen átomos de elementos de tierra raras [1]. Las fases de Laves son compuestos intermetálicos que tienen estequiometría AB_2 y una relación de radios atómicos r_A/r_B de ~ 1.225 [2]. Entre los años 1920 y 1930 se inició el estudio sobre las propiedades estructurales de las fases de Laves. Fue el científico alemán Fritz Laves quien reveló, por primera vez, las propiedades y características de este tipo de compuestos intermetálicos [2]. Esto llevó a Schulze, en 1939 [3], a introducir el término “*Fases de Laves*”, el cual en la actualidad se utiliza para designar este tipo de aleaciones. J.B. Friauf fue el primero en estudiar las fases de Laves que cristalizan en estructura cúbica tipo $MgCu_2$ [4, 5]. Las fases de Laves muestran tres politipos diferentes de estructuras cristalinas: (a) cúbica tipo $MgCu_2$ (C15; grupo espacial $Fd\bar{3}m$); (b) hexagonal tipo $MgZn_2$ (C14; grupo espacial $P63/mmc$), y; (c) hexagonal tipo $MgNi_2$ (C36; grupo espacial $P63/mmc$) [6, 2]. Cerca del 60 % de los compuestos AB_2 cristalizan en una estructura cúbica tipo $MgCu_2$ (C15), alrededor del 35 % en estructura hexagonal tipo $MgZn_2$ (C14) y por encima de un 3 % en estructura hexagonal tipo $MgNi_2$ (C36) [1]. Las mismas se representan en la [figura](#)

3.2.1.1

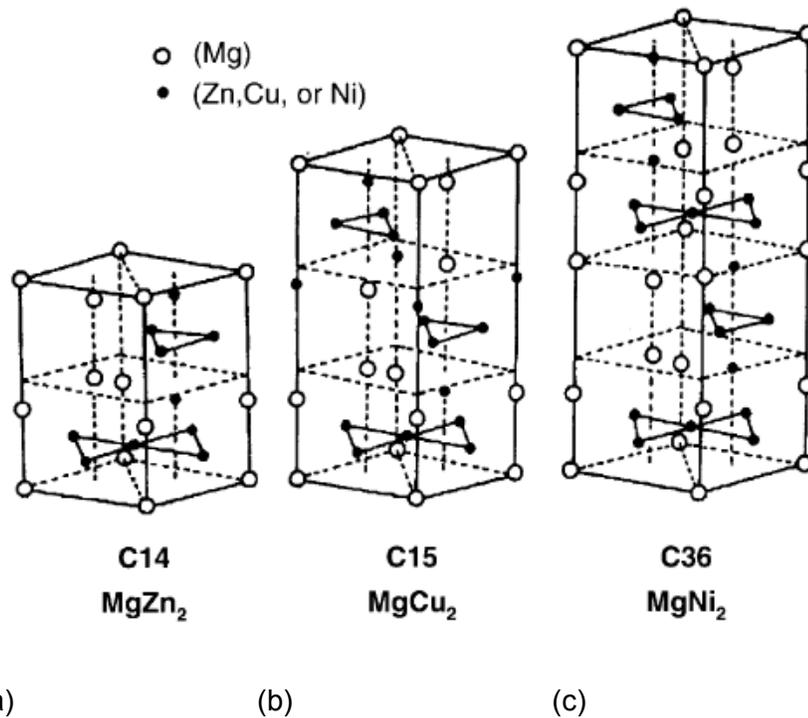


Figura 3.2.1.1 Politipos de las estructuras de las fases de Laves: (a) estructura hexagonal tipo MgZn₂ (C14); (b) estructura cúbica tipo MgCu₂ (C15), y; (c) estructura hexagonal tipo MgNi₂ (C36) [2].

Los compuestos intermetálicos binarios RNi₂ son fases de Laves que cristalizan en estructura cúbica tipo MgCu₂ (C15; grupo espacial Fd-3m) [7-22]. En estos compuestos el Ni no posee momento magnético (es no magnético). Por lo tanto, su magnetismo únicamente proviene de los átomos de tierra rara, que suelen ser trivalentes (R⁺³) y se acoplan ferromagnéticamente [10-15, 23-25]; en nuestro caso Dy⁺³, Tb⁺³, Ho⁺³ y Er⁺³. A continuación se describen las propiedades magneto-estructurales más importantes de cada uno de ellos.

Compuesto intermetálico TbNi₂. Este compuesto cristaliza en una superestructura de las fases de Laves también conocida como C15 cuyo grupo espacial es F-43m. Este es ferromagnético con una temperatura de Curie T_C de 36 K, y su eje de fácil magnetización es según la dirección [111]. Por debajo de la temperatura de Curie presenta una transición de reorientación de spin a $T_R \sim 14$ K [21, 26]. El fenómeno de transición de reorientación de spin sucede cuando hay un cambio de dirección de la magnetización en el cristal debido a la variación de campo magnético, temperatura o presión [27].

Compuesto intermetálico DyNi₂. Transita del estado ferromagnético al estado paramagnético a una temperatura de Curie $T_C = 21.5$ K [28, 45]. Mediciones de magnetización en monocristales de este compuesto sintetizados por el método de Bridgman [23], muestran que las direcciones de fácil y difícil magnetización son la [100] y [111], respectivamente [23, 28]. La figura 3.2.1.2 muestra la curva de magnetización a 1.5 K, medida en magnetones de Bohr (μ_B) por fórmula unidad (μ_B/DyNi_2), con respecto al campo aplicado $\mu_0 H$ según las direcciones cristalográficas [100], [110] y [111] para dicho monocristal. La magnetización espontánea extrapolada a campo cero a lo largo de las direcciones [100], [110] y [111] es $8.8 \mu_B/\text{DyNi}_2$, $6.2 \mu_B/\text{DyNi}_2$ y $5.0 \mu_B/\text{DyNi}_2$, respectivamente [23]. El comportamiento anisotrópico de la magnetización hasta campos elevados, según muestra la figura, es lo que origina que este material pueda presentar una respuesta magnetocalórica anisotrópica [28]. Esta última se explica por la marcada diferencia en el valor de magnetización, que se alcanza a campos relativamente bajos, y el elevado campo de anisotropía que se requiere para alcanzar la saturación según

las direcciones cristalográficas [110] y [111]. Por lo tanto, el mayor valor de $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$ se debe alcanzar cuando el campo magnético se aplique según la dirección [100].

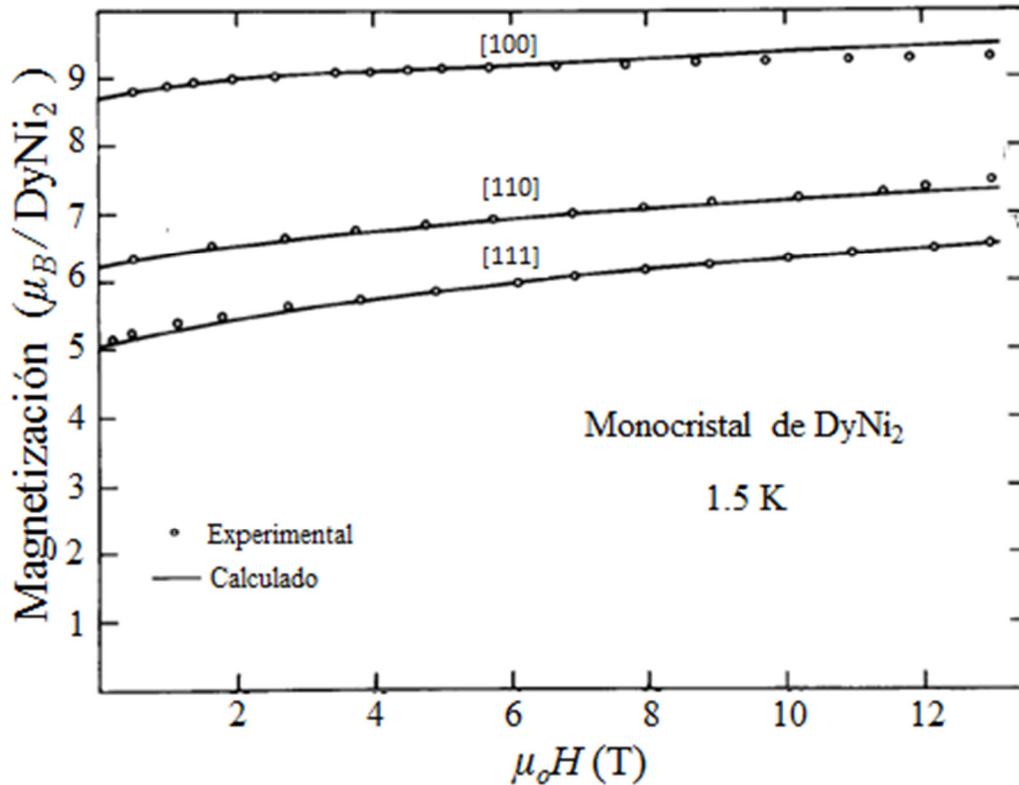


Figura 3.2.1.2 Magnetización a 1.5 K medida en unidades de μ_B/DyNi_2 en función del campo $\mu_0 H$ a lo largo de direcciones cristalográficas [100], [110] y [111] para un monocristal del compuesto intermetálico DyNi_2 . [23].

Compuesto intermetálico HoNi_2 . Su temperatura de Curie T_C es de 13.4 K [29].

Mediciones de magnetización en monocristales de HoNi_2 a 1.4 K demuestran que las direcciones de fácil y difícil magnetización son la [100] y [111], respectivamente.

En la figura 3.2.1.3 se muestra la curva de magnetización, en magnetones de Bohr por fórmula unidad (μ_B/HoNi_2), con respecto al campo aplicado $\mu_0 H$ según las direcciones cristalográficas [100], [110] y [111] para dicho monocristal. La

magnetización espontánea a campo cero a lo largo de las direcciones [100], [110] y [111] es $7.55 \mu_B/\text{HoNi}_2$, $5.34 \mu_B/\text{HoNi}_2$ y $4.33 \mu_B/\text{HoNi}_2$, respectivamente [29].

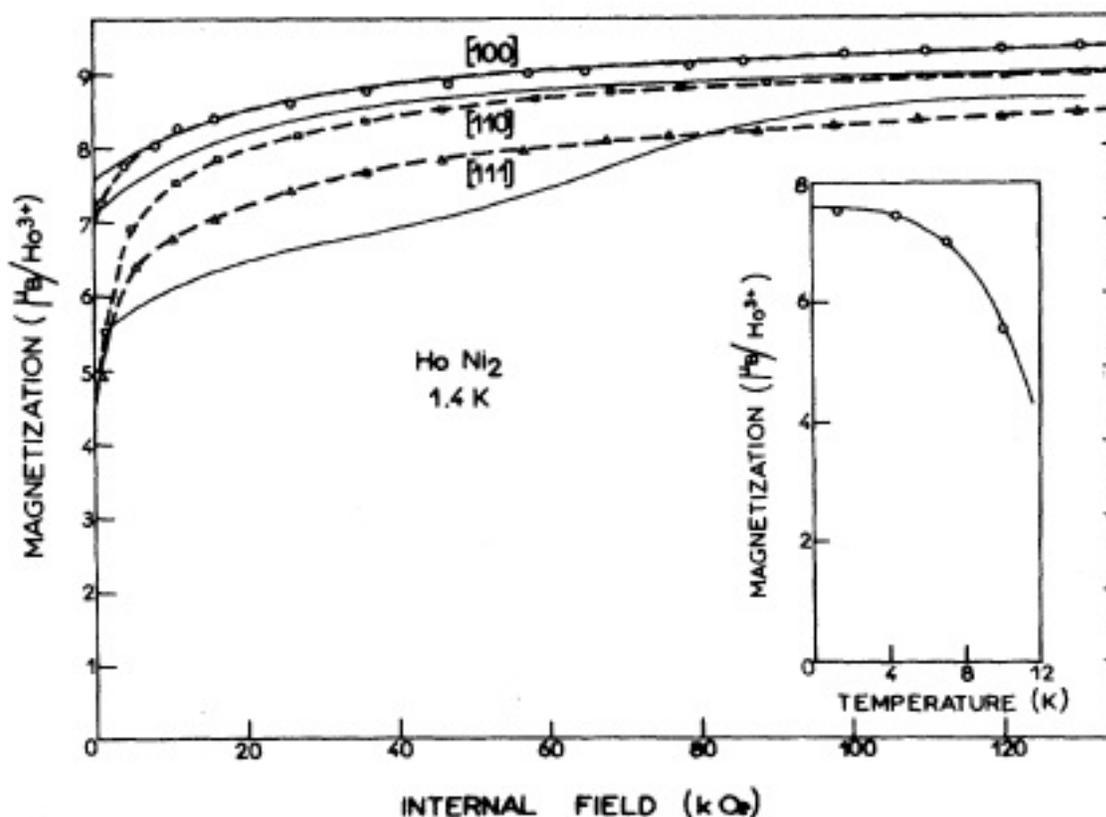


Figura 3.2.1.3 Magnetización a 1.4 K medida en unidades de μ_B/HoNi_2 en función del campo magnético aplicado $\mu_0 H$ (dado en la figura en unidades CGS: kOe) a lo largo de direcciones cristalográficas [100], [110] y [111] para un monocristal del compuesto intermetálico HoNi_2 [29].

Compuesto intermetálico ErNi_2 . La fase de Laves ErNi_2 es ferromagnética por debajo de una temperatura de Curie $T_C = 7 \text{ K}$ [10, 30, 31]. La figura 3.2.1.4 muestra las curvas de magnetización para un monocristal de ErNi_2 a 1.5 K. La misma muestra que la magnetización espontánea a campo cero está según la dirección [100]; el valor de magnetización medido según esta dirección es de $5.0 \mu_B/\text{ErNi}_2$. Sin embargo, el valor de magnetización medido para las direcciones [110] y [111] es de

3.5 μ_B/ErNi_2 y 2.9 μ_B/ErNi_2 , respectivamente. Es importante notar que en este caso el valor de magnetización en las direcciones [110] y [111] aumenta rápidamente a valores relativamente bajos de campo magnético sobrepasando la magnetización obtenida a lo largo de la dirección [100] [11]. Como es de esperar, este comportamiento también da lugar a una respuesta anisotrópica en el EMC.

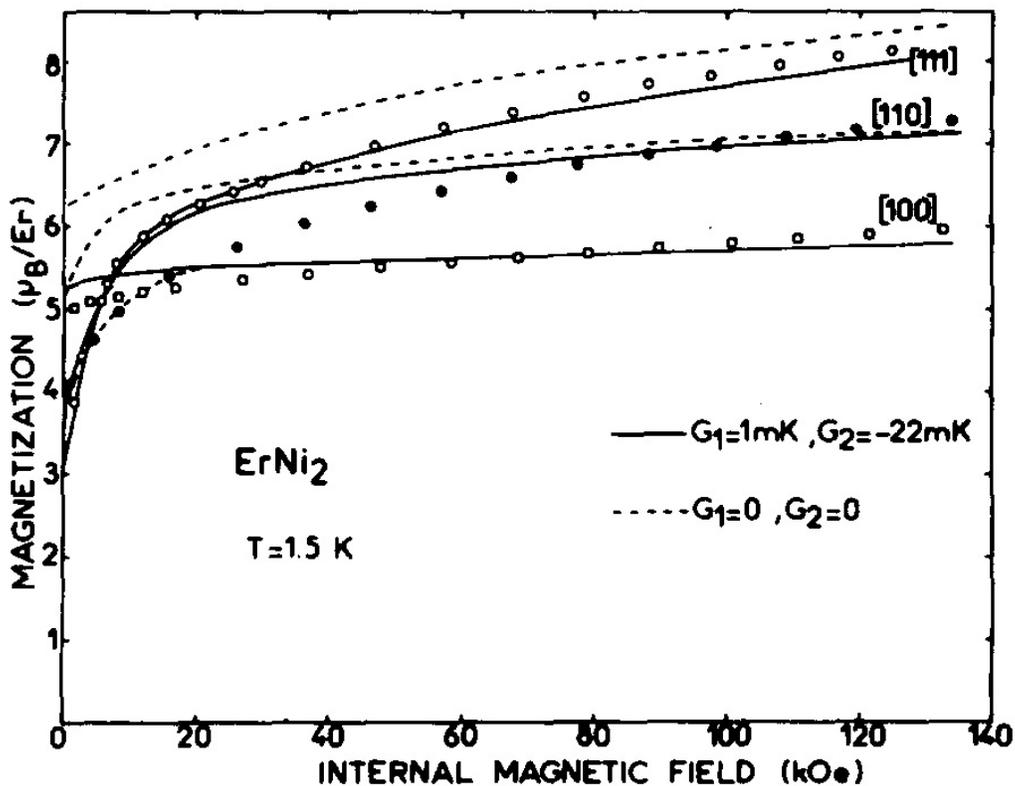


Figura 3.2.1.4 Magnetización a 1.5 K medida en unidades de μ_B/ErNi_2 en función del campo $\mu_0 H$ (dado en la figura en unidades CGS: kOe) aplicado a lo largo de direcciones cristalográficas [100], [110] y [111] para un monocristal del compuesto intermetálico ErNi_2 [11].

3.2.2 Efecto magnetocalórico.

En las últimas dos décadas, las propiedades magnetocalóricas de las fases de Laves, obtenidas en bulto por técnicas de fundición convencionales, han sido

extensivamente estudiadas [28, 32-34]. Como resultado, algunos compuestos de los sistemas $R\text{Co}_2$, $R\text{Al}_2$ y $R\text{Ni}_2$ han sido referidos como buenos refrigerantes magnéticos en un rango de temperatura de 10-80 K [32, 33]. En particular, los compuestos $R\text{Ni}_2$ con $R = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{o Er}$, han sido propuestos como componentes para el diseño de compósitos magnetocalóricos a baja temperatura; en este caso es conveniente utilizar un ciclo de refrigeración tipo Ericsson [35], para el cual lo conveniente es que la curva de variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)$ tenga la forma de meseta (es decir sea constante en el rango de temperatura de trabajo), o como se le refiere en la literatura especializada: tipo “table like” [33, 36, 37]. La forma “table like” es la que permite una mayor eficiencia para un ciclo de refrigeración magnética de tipo Ericsson [38]. Fabricando materiales magnetocalóricos basados en compósitos formados por más de dos compuestos se mejora también considerablemente la capacidad de refrigeración RC [39, 40, 41, 42]. Actualmente, es un tema de mucho interés el desarrollo de la refrigeración magnética a bajas temperatura para la licuefacción de gases [39, 40, 41, 42], tales como hidrógeno y nitrógeno [43]. Por esta razón, muchas investigaciones se han centrado en el estudio de las propiedades magnetocalóricas de varias familias de compuestos basados en tierras raras RT ($R =$ tierra rara, $T =$ metal de transición) [28, 32-34].

Recientemente, fue desarrollado un modelo teórico que considera las interacciones de intercambio y el campo cristalino para calcular satisfactoriamente las curvas de variación de entropía magnética y temperatura adiabática en los compuestos $R\text{Ni}_2$ [22, 28, 33, 36, 45]. Los cálculos predicen elevados valores de $|\Delta S^{\text{peak}}|$ y $|\Delta T_{\text{ad}}^{\text{peak}}|$

para variaciones de campo magnético $\mu_0\Delta H$ de 2 y 5 T. A continuación describimos estos cálculos teóricos, y su comparación con las determinaciones que se han hecho experimentalmente, para las curvas $\Delta S_M(T)$ y $\Delta T_{ad}(T)$ para los 4 compuestos que hemos estudiado en forma de cinta. Estos resultados experimentales corresponden a muestras en bulto obtenidas por técnicas convencionales¹ de fundición seguido de tratamientos térmicos de homogeneización prolongados.

Compuesto intermetálico TbNi₂. Estudios teóricos han demostrado que el valor de variación de entropía magnética máxima para el TbNi₂ es de $\Delta S_M^{\text{peak}} = -27.9 \text{ JK}^{-1}$ según la dirección [111], mientras que los valores de variación de entropía magnética a lo largo de las direcciones [110] y [001] son de $-21.7 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ y $-14.5 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$, respectivamente [44]. En la figura 3.2.2.1(a) se muestran las curvas $\Delta S_M(T)$ para $\mu_0\Delta H = 5 \text{ T}$. Los cuadros en color negro rellenos representan los resultados experimentales para la muestra policristalina en bulto de la aleación con estequiometría TbNi₂ [21]. En la figura 3.2.2.1(b) se muestra la curva de variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)$ en función de la temperatura para una variación de campo magnético $\mu_0\Delta H$ de 5 T y su comparación con la curva de variación de entropía magnética obtenida a partir de datos calculados según las direcciones [111], [100] y [110]. Los círculos en color negro rellenos representan los resultados experimentales para la aleación policristalina en bulto de TbNi₂ [22]. Debido a la respuesta magnetocalórica anisotrópica que existe en el TbNi₂ se esperaría que el valor máximo de variación de entropía magnética ΔS_M^{peak} para una muestra

¹ Fundición por arco eléctrico o inducción en atmósfera controlada.

policristalina fuera de $-5.7 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ($-20.5 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$) para una variación de campo magnético de 5 T. Sin embargo, en la práctica, el valor de variación de entropía magnética máxima ΔS_M^{peak} reportado, que es de aproximadamente $-4 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ($-14.5 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$), es menor que el valor predicho [21, 22].

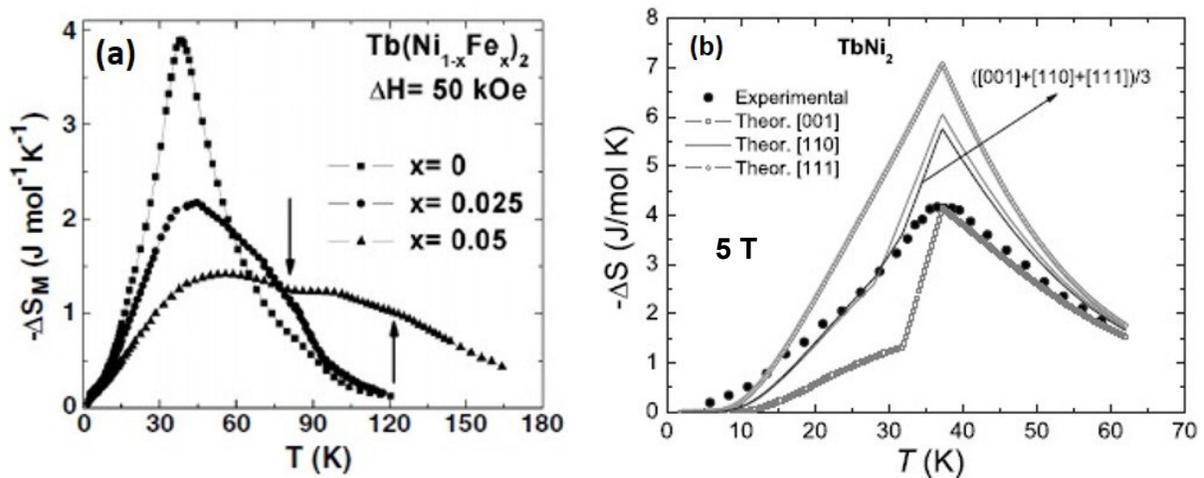


Figura 3.2.2.1. (a) Curva de variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)$ para el compuesto intermetálico TbNi_2 para una variación de campo magnético $\mu_0\Delta H$ de 5 T (dado en la figura en unidades CGS: 50 kOe). Los cuadros rellenos representan los resultados experimentales para la muestra policristalina en bulto de la aleación con estequiometría TbNi_2 [21] El valor máximo de variación de entropía magnética medido es de $-13.9 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ($-14.1 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$) para 5 T. (b) Curvas de variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)$ para el compuesto intermetálico TbNi_2 para una variación de campo magnético $\mu_0\Delta H$ de 5 T. Los círculos rellenos representan los resultados experimentales para la aleación policristalina en bulto de TbNi_2 . El valor máximo de variación de entropía magnética medido es de $-4.1 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ($-14.8 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$) para 5 T [22].

Compuesto intermetálico DyNi_2 . Cálculos teóricos sobre las propiedades magnetocalóricas del compuesto intermetálico DyNi_2 predicen valores máximos de la variación de entropía magnética $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$ de $21.1 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ y $14.3 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ para

variaciones de campo de 5 T y 2 T, respectivamente [28]. Esos valores son cercanos a los que se han reportado experimentalmente en aleaciones policristalinas en bulto: $21.1 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ y $10.7 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$, respectivamente (que aparecen también graficados en la referencia [28]).

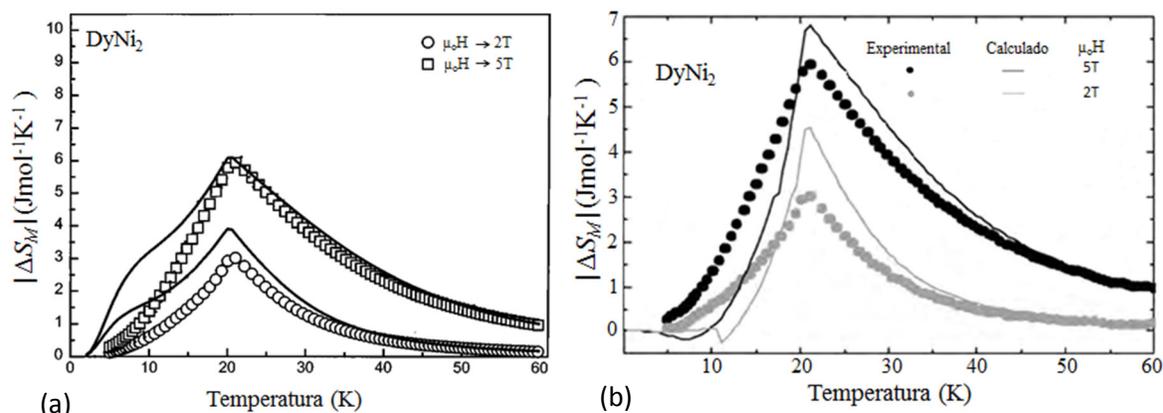


Figura 3.2.2.2. (a) Curvas de variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)$ para el compuesto intermetálico DyNi_2 para variaciones de campo $\mu_0\Delta H$ de 2 y 5 T. La línea continua representa los valores calculados, mientras que los círculos y cuadros huecos representan los resultados obtenidos a partir de datos experimentales para una aleación policristalina en bulto. El valor máximo de variación de entropía magnética medido es de $3.0 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ($10.7 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$), y $5.9 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ($21.1 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$) para 2 y 5 T, respectivamente [28]. (b) Curvas de variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)$ para el compuesto intermetálico DyNi_2 para variaciones de campo $\mu_0\Delta H$ de 2 y 5 T. La línea continua representa los valores calculados según el eje de fácil magnetización mientras que los puntos representan los resultados obtenidos a partir de datos experimentales para una muestra en bulto [45].

En la figura 3.2.2.2(a) se muestran las curvas de variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)$ calculadas y medidas que se reportan en la referencia [28]. Es interesante notar que el estudio de las propiedades magneto-estructurales y magnetocalóricas de la muestra policristalina en bulto de DyNi_2 nunca fueron objeto de una publicación

independiente. Es decir, en la referencia [28], la referencia [17], aparece como '[17] Tiezhong Ma, K. A. Gschneidner, Jr., and V. K. Pecharsky, unpublished'. Como se explicará en el epígrafe 3.3.1, de este mismo capítulo, el Profesor V. K. Pecharsky tuvo la generosidad de enviarnos los datos experimentales de la muestra policristalina en bulto que aparecen en la figura 3.3.1.5(b). Los mismos serán comparados con los obtenidos para las cintas de DyNi₂ que se estudian en el presente trabajo.

La figura 3.2.2.2(b) muestra las curvas $|\Delta S_M(T)|$ calculadas y medidas para variaciones de campo magnético $\mu_0\Delta H$ de 2 T y 5 T. La curva continua fue calculada considerando que el campo magnético está aplicado según el eje de fácil magnetización, mientras que la curva punteada corresponde a los datos obtenidos experimentalmente para la muestra en bulto (que, en principio, debe ser isotrópica) [45]. Como es de esperar, la variación de entropía magnética calculada según el eje fácil es mayor que la medida para la muestra en bulto.

Compuesto intermetálico HoNi₂. Hasta ahora lo que se ha reportado en la literatura sobre el cálculo de las propiedades magnetocalóricas anisotrópicas del compuesto HoNi₂, aparece en el trabajo de von Ranke et al. [46]. Se trata de cálculos y datos obtenidos según la dirección de fácil magnetización, esto es, la dirección [100] para 5 T; estos se muestran en la figura 3.2.2.3(a). Por su parte, Plaza et al. reportan también cálculos teóricos para 2 y 5 T [45], pero estos

corresponden al promedio de las tres direcciones cristalográficas principales, es decir [100], [110] y [111]; los mismos aparecen en las figuras 3.2.2.3(b) y (c).

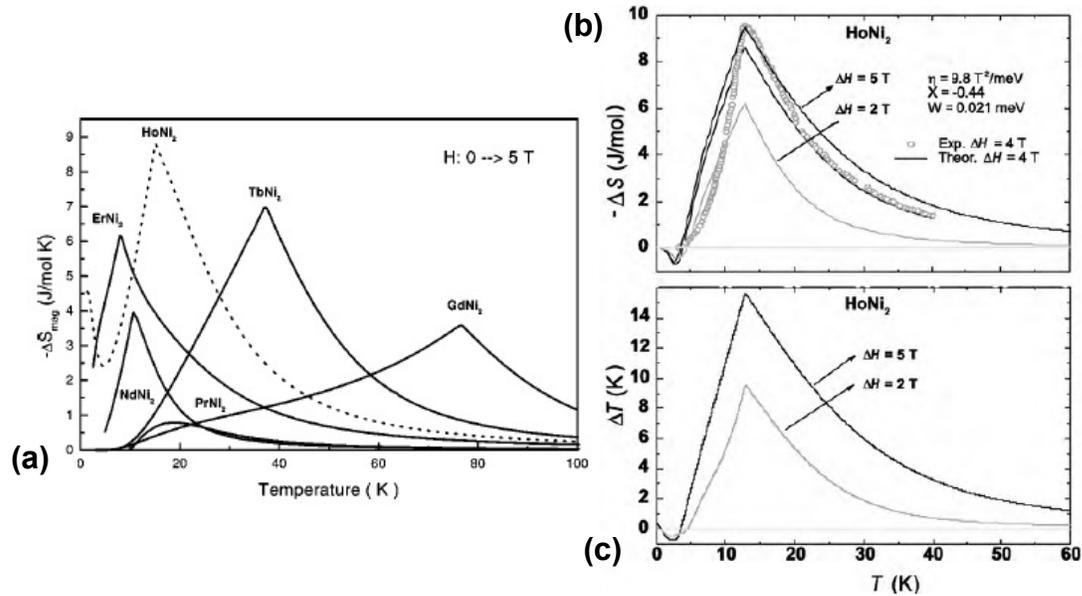


Figura 3.2.2.3. (a) Curvas de variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)$ obtenida a partir de datos calculados según la dirección [100] de fácil magnetización para una variación de campo magnético de $\mu_0\Delta H = 5 \text{ T}$ para el compuesto intermetálico HoNi_2 . [46]. (b) Curvas de variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)$ y (c) de variación de temperatura adiabática $\Delta T_{\text{ad}}(T)$ calculadas considerando el promedio de las tres direcciones principales, es decir [100], [110] y [111], para $\mu_0\Delta H = 2$ and 5 T [45].

Además de los datos calculados por Von Ranke et al. [46] y Plaza et al. [45], Tomokiyo et al. [47], y Niraj et al. [13], han determinado experimentalmente las curvas $\Delta S_M(T)$ y $\Delta T_{\text{ad}}(T)$ a partir de mediciones de magnetización y calor específico, respectivamente, para una variación de campo magnético de 5 T . Los resultados de tales estudios, que se han hecho en muestras policristalinas en bulto, aparecen en las figuras 3.2.2.4(a), (b) y (c). Por otra parte, Gomes et al. [12], reportan el cálculo de variación de entropía magnética para una variación de campo magnético de 4 T a partir de mediciones de magnetización y calor específico en una muestra

policristalina de HoNi_2 . La comparación entre las curvas de variación de entropía magnética obtenidas por ambas técnicas se muestra en la [figura 3.2.2.4\(d\)](#).

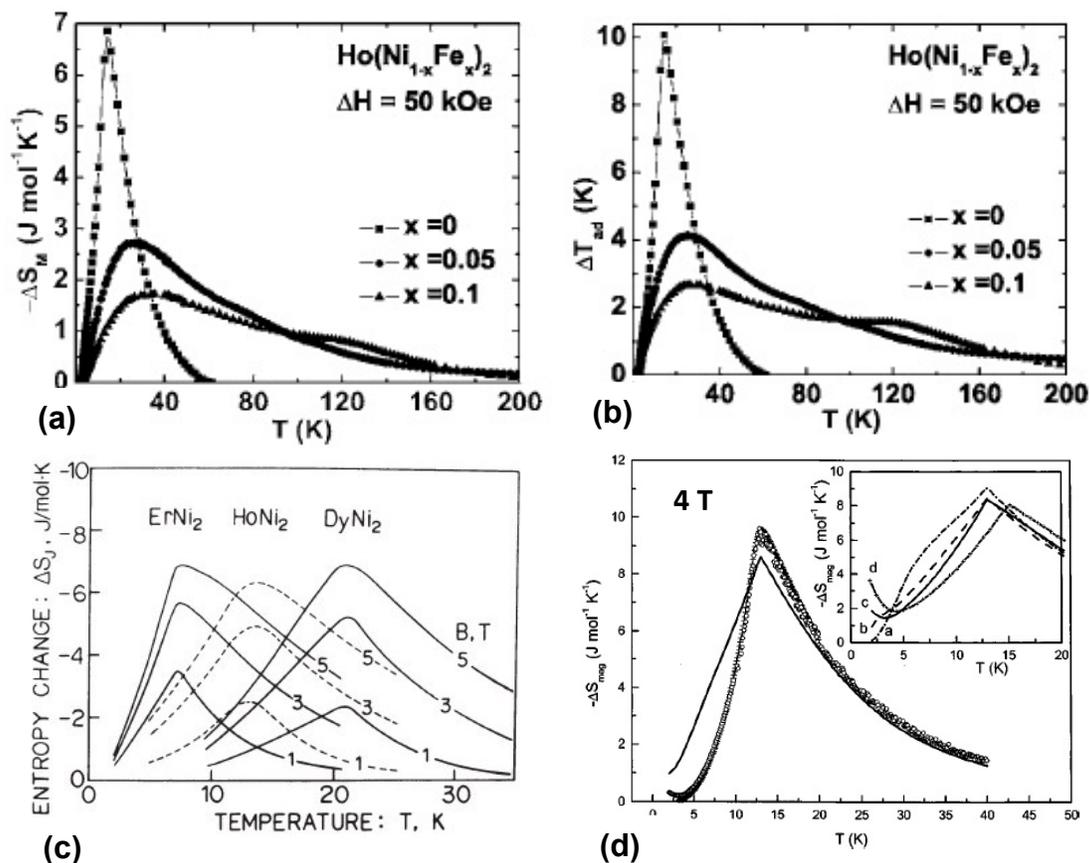


Figura 3.2.2.4. (a) Curvas $\Delta S_M(T)$ y (b) de $\Delta T_{ad}(T)$ para $\mu_0\Delta H = 2$ y 5 T (dado en la figura en unidades CGS) para el compuesto intermetálico HoNi_2 . Los cuadros rellenos en color negro representan los resultados obtenidos a partir de mediciones de calor específico para una muestra en bulto de HoNi_2 [13]. (c) Curvas $\Delta S_M(T)$ para variaciones de campo magnético de $\mu_0\Delta H = 5$ T. La línea punteada representa los datos experimentales obtenidos a partir de mediciones de magnetización [47]. (d) Curvas $\Delta S_M(T)$ para una variación de campo magnético de $\mu_0\Delta H = 4$ T. La línea continua representa los valores calculados según la dirección [100] mientras que los puntos huecos y las cruces representan los datos experimentales obtenidos a partir de mediciones de magnetización y calor específico para una muestra en bulto de HoNi_2 [12].

Compuesto intermetálico ErNi₂. Lo más reciente que se conoce sobre los resultados reportados en la literatura sobre las propiedades magnetocalóricas de muestras en bulto del compuesto ErNi₂, son los datos calculados y los resultados experimentales de Plaza et al. [45] y von Ranke et al. [46]; estos aparecen en las figuras 3.2.2.5(a) y (b), y figuras 3.2.2.5(c) y (d), respectivamente.

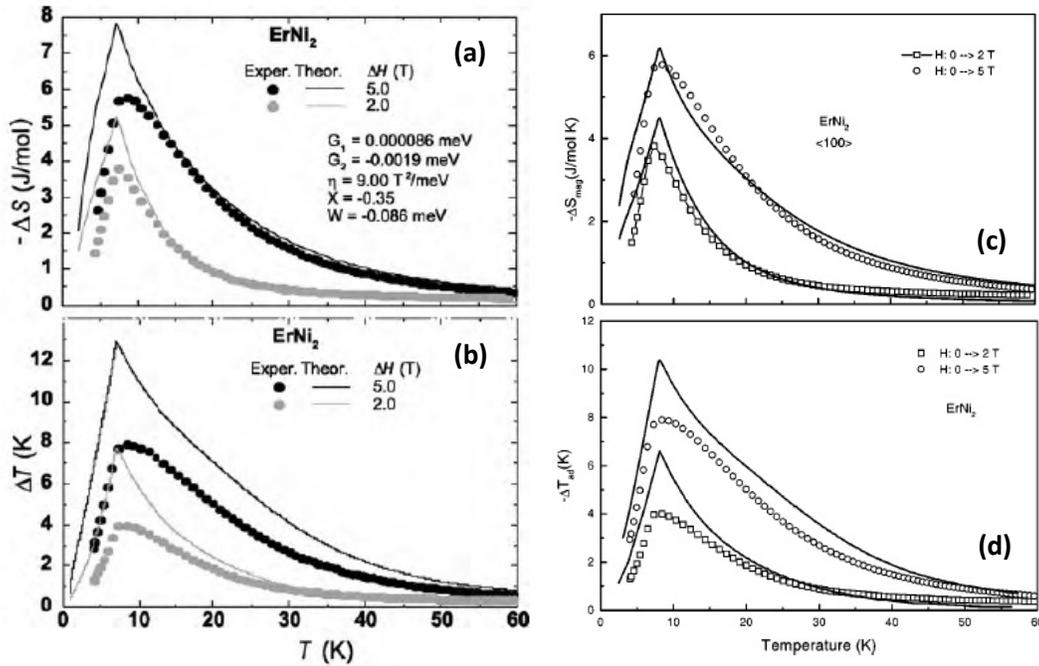


Figura 3.2.2.5. (a) Curvas $\Delta S_M(T)$ y (b) $\Delta T_{ad}(T)$ para variaciones de campo magnético de $\mu_0\Delta H = 2$ y 5 T para el compuesto intermetálico ErNi₂. Los puntos negros y grises representan los datos experimentales, en tanto que la línea continua representa los datos calculados según el promedio de las tres direcciones principales del sistema cúbico (direcciones [100], [110] y [111]) para variaciones de campo magnético de $\mu_0\Delta H = 2$ y 5 T para el compuesto intermetálico ErNi₂ [45]. (c) Curvas $\Delta S_M(T)$ y (d) $\Delta T_{ad}(T)$ para variaciones de campo magnético de $\mu_0\Delta H = 2$ and 5 T. La línea continua representa los datos calculados según la dirección [100] (de fácil magnetización), para una variación de campo magnético de $\mu_0\Delta H = 2$ y 5 T mientras que los puntos huecos representan los resultados obtenidos a partir de datos experimentales para una muestra en bulto [46].

Los resultados reportados previamente por Tomoyiko et al. [47] se pueden ver en la figura 3.2.2.4(c). A excepción de lo que se reporta por otros autores en la referencia [11] (que sólo contiene datos de magnetización), todos los estudios se han hecho en muestras policristalinas en bulto de ErNi_2 producidas mediante fusión por arco eléctrico, seguidas de un tratamiento térmico en condiciones de vacío (varios días a $900\text{ }^\circ\text{C}$).

3.3 Caracterización de los compuestos RNi_2 , con $\text{R} = \text{Dy, Tb}$, en forma de cinta y desarrollo del compuesto magnetocalórico $x\text{DyNi}_2 + (1-x)\text{TbNi}_2$.

3.3.1 Caracterización magneto-estructural y magnetocalórica de los compuestos: RNi_2 , $\text{R} = \text{Tb, Dy}$.

Compuesto intermetálico TbNi_2 . El patrón de difracción de rayos X a temperatura ambiente de las cintas finamente pulverizadas del compuesto intermetálico TbNi_2 se muestra en la figura 3.3.1.1(a). Todos los picos de difracción corresponden a la fase TbNi_2 con una súper estructura C15 (grupo espacial F-43m, # 216,) de las fases de Laves; el parámetro de celda determinado del ajuste Rietveld fue $a = 14.34 \pm 0.03\text{ \AA}$. La figura insertada muestra una imagen de microscopia electrónica de barrido de la microestructura típica que muestra la sección transversal de las cintas. El espesor varía entre $10\text{ }\mu\text{m}$ y $12\text{ }\mu\text{m}$. Las cintas exhiben granos columnares con una tendencia a crecer perpendiculares a la dirección de crecimiento de la cinta.

La [figura 3.3.1.1\(b\)](#) muestra las curvas de magnetización en función de la temperatura medidas durante el enfriamiento para un campo magnético constante de 5 mT (puntos rellenos en color rojo), así como a 5 T (puntos huecos en color negro) durante el calentamiento y enfriamiento. La temperatura de Curie T_C , o de transición del estado ferromagnético al paramagnético, $T_C = 37 \pm 1$ K, se estimó a partir del punto de inflexión de la curva $M(T)$ en régimen FC a 5 mT; esto es, a partir del mínimo de la curva dM/dT en función de la temperatura (que aparece como gráfico insertado en la [figura 3.3.1.1\(b\)](#)) y coincide con los valores reportados por otros autores para aleaciones policristalinas en bulto [\[21, 26\]](#).

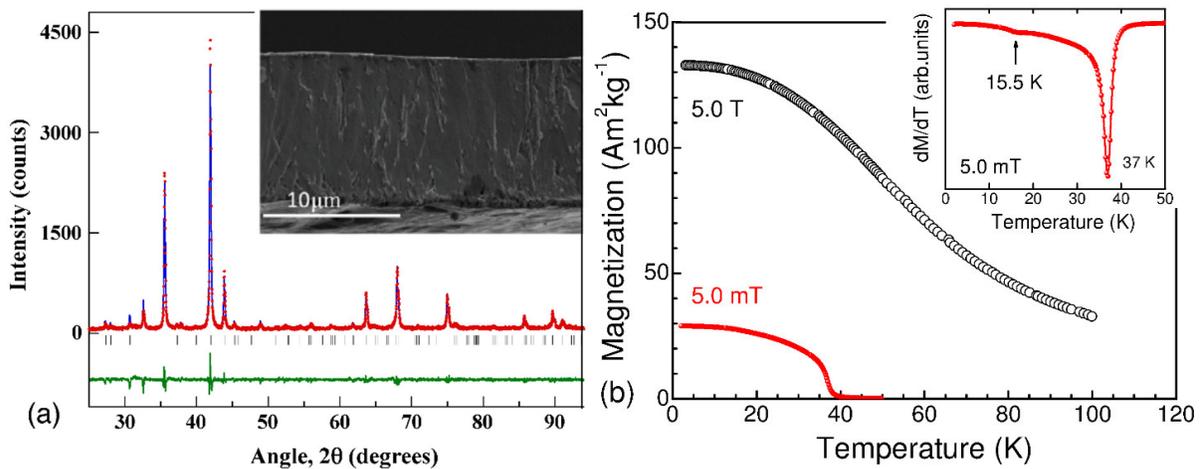


Figura 3.3.1.1 (a) Refinamiento Rietveld del patrón de difracción de rayos X para una muestra finamente pulverizada de las cintas recién solidificadas de TbNi₂. Puntos rojos: datos experimentales; línea azul: patrón calculado; línea inferior: diferencia entre el patrón obtenido experimentalmente y el calculado. [Figura insertada](#): micrografía SEM de la sección transversal de las cintas. **(b)** Curvas de magnetización en función de la temperatura medidas a 5 mT en régimen de enfriamiento y a 5 T en régimen de calentamiento para cintas recién solidificadas del compuesto intermetálico TbNi₂. [Figura insertada](#): curva dM/dT vs T a 5 mT.

Además, la curva la curva dM/dT en función de la temperatura nos muestra un pequeño mínimo a $\sim 15.5 \pm 1$ K, que se atribuye a la reorientación de espín que experimenta este compuesto a $T_R = 14$ K; la misma ha sido confirmada mediante mediciones de difracción de neutrones, susceptibilidad magnética y capacidad calorífica [26]. La magnetización de saturación M_S a 2 K es de 134 ± 2 Am²kg⁻¹ la cual coincide con la que se reporta para aleaciones policristalinas en bulto [26].

En la [tabla 3.3.1.1](#) se muestran los parámetros estructurales y magnéticos obtenidos para las cintas del compuesto intermetalico TbNi₂ y su comparación con lo reportado por otros autores en la literatura para aleaciones policristalinas en bulto.

Tabla 3.3.1.1 Parámetros estructurales y magnéticos de las cintas recién solidificadas del compuesto intermetalico TbNi₂ comparados con lo reportado en la literatura para aleaciones policristalinas en bulto.

alloy	a (Å)	T _c (K)	M _S ^{5T} (Am ² kg ⁻¹)
TbNi₂ ribbons	14.34 ± 0.03 ^a	37 ^a	134 at 2.0 K ^a
TbNi₂ bulk alloys	7.154 ^b , 14.3422 ^c	36 ^b , 36 ^c	-

^a Presente trabajo

^b Niraj K Singh, K. G. Suresh, D. S. Rana, A. K. Nigam and S. K. Malik, *J. Phys, Condens. Matter* **18**, 10775 (2006).

^c E. Gratz, E. Geremychkin, M. Latroche, G. Hilscher, M. Rotter, H. Muller, A. Lindbaum, H. Michor, V. Paul-Boncour and T. Fernandez-Diaz, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 7893 (1999).

La [Figura 3.3.1.2 \(a\)](#) muestra las curvas $\Delta S_M(T)$ para variaciones de campo magnético de 2 y 5 T. Para $\mu_0 \Delta H = 5$ T (2 T), las cintas exhiben valores de variación de entropía magnética $|\Delta S_M^{\text{peak}}| = 13.9$ (8.0) Jk⁻¹K⁻¹ a 37 K y un semi-ancho δT_{FWHM} de la curva $\Delta S_M(T)$ de 32 (20) K, en un intervalo de temperatura de $24 \text{ K} \leq T \leq 56 \text{ K}$ ($27 \text{ K} \leq T \leq 47 \text{ K}$). La reorientación de espín se refleja como un pequeño hombro de

la curva $\Delta S_M(T)$ a ~ 15.5 K, el cual es más notable para $\mu_0\Delta H = 2$ T lo que concuerda con lo reportado por otros autores para aleaciones policristalinas en bulto [21,26].

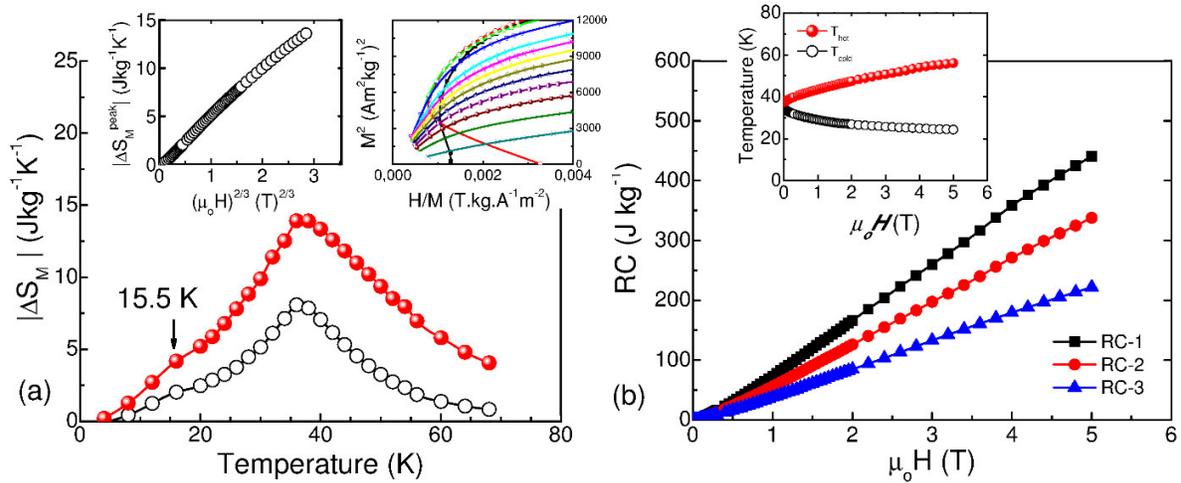


Figura 3.3.1.2 (a) Variación de entropía magnética $|\Delta S_M(T)|$ para una variación de campo de 2 y 5 T para cintas recién solidificadas del compuesto intermetálico TbNi_2 . **Figura insertada izquierda:** dependencia del valor pico de la variación de entropía magnética $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$ con la variación del campo magnético. **Figura insertada derecha:** gráficos de Arrott en la región de bajo campo entre 2 y 36 K. **(b)** Capacidad de refrigeración $RC-1$, $RC-2$, $RC-3$ en función de $\mu_0\Delta H$ para las cintas recién fundidas del compuesto intermetálico TbNi_2 . **Figura insertada:** temperaturas del foco frío (T_{cold}) y foco caliente (T_{hot}) en función de $\mu_0\Delta H$.

La figura 3.3.1.2 (b) muestra la capacidad de refrigeración $RC-1$, $RC-2$, y $RC-3$ en función de $\mu_0\Delta H$ y en la figura insertada se presenta la variación de las temperaturas T_{hot} y T_{cold} . La capacidad de refrigeración de las aleaciones policristalinas del compuesto intermetálico TbNi_2 no se ha reportado como tal, por tanto, para variaciones de campo magnético de 5 T valores de $RC = 423 \text{ J kg}^{-1}$ ($|\Delta S_M^{\text{peak}}| = 13.7 \text{ J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$, $\delta T_{\text{FWHM}} = 31 \text{ K}$), y 444 J kg^{-1} ($|\Delta S_M^{\text{peak}}| = 14.8 \text{ J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$, $\delta T_{\text{FWHM}} = 30 \text{ K}$) fueron estimados a partir de la curvas $\Delta S_M(T)$ reportadas en las referencias 38 y 21

respectivamente. En la [tabla 3.3.1.2](#) se resumen las propiedades magnetocalóricas del compuesto intermetálico TbNi₂ en forma de cinta para valores de campo de 2 y 5 T.

Tabla 3.3.1.2 Valor pico de variación de entropía magnética $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$, capacidad de refrigeración $RC-1$, $RC-2$ y $RC-3$, semi-ancho δT_{FWHM} de la curva $\Delta S_M(T)$, y valores del intervalo de operación en temperatura $\delta T^{\text{RC-3}}$, $T_{\text{hot}}^{\text{RC-3}}$ y $T_{\text{cold}}^{\text{RC-3}}$ determinados para $RC-3$, para las cintas del compuesto intermetálico TbNi₂.

	$\mu_0 \Delta H$ (T)	
	2 T	5 T
$ \Delta S_M^{\text{peak}} $ (Jkg ⁻¹ K ⁻¹)	8.0	13.9
$RC-1$ (Jkg ⁻¹)	166	441
$RC-2$ (Jkg ⁻¹)	126	338
δT_{FWHM} (K)	20	32
T_{hot} (K)	47	56
T_{cold} (K)	27	24
$RC-3$ (Jkg ⁻¹)	85	222
$\delta T^{\text{RC-3}}$ (K)	27	29
$T_{\text{hot}}^{\text{RC-3}}$ (K)	50	55
$T_{\text{cold}}^{\text{RC-3}}$ (K)	23	26

Compuesto intermetálico DyNi₂. La [figura 3.3.1.3 \(a\)](#) muestra el patrón de difracción de rayos X obtenido experimentalmente (círculos negros abiertos) a temperatura ambiente para las cintas finamente pulverizadas, y el patrón calculado empleando el método de Rietveld (línea roja continua); la diferencia entre ambos aparece en la parte inferior.

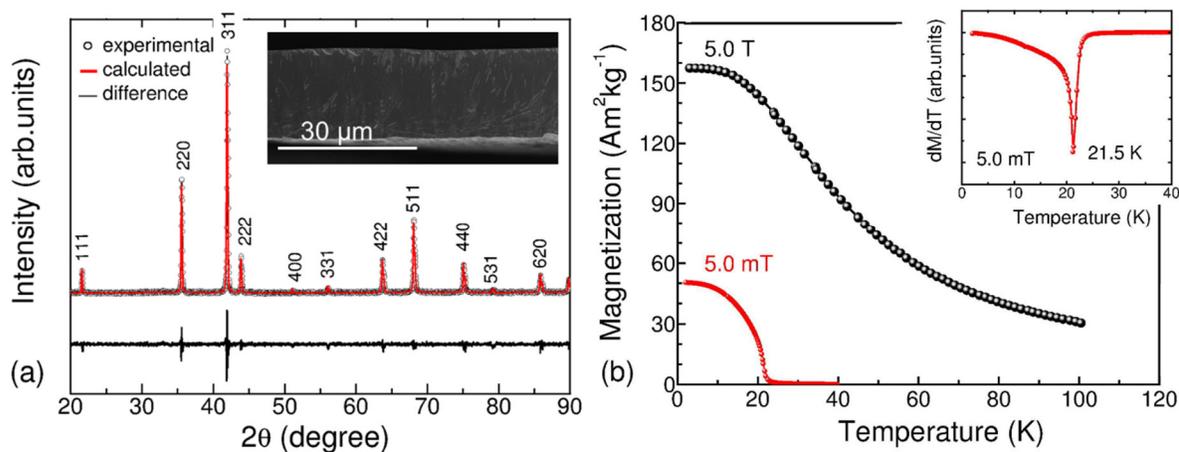


Figura 3.3.1.3 (a) Refinamiento Rietveld del patrón de difracción de rayos X para una muestra finamente pulverizada de las cintas recién solidificadas de DyNi₂. Puntos negros: datos experimentales; línea roja: patrón calculado. La línea inferior representa la diferencia entre el patrón obtenido experimentalmente y el calculado. **Figura insertada:** micrografía SEM de la sección transversal típica de las cintas. **(b)** Curvas de magnetización en función de la temperatura medidas a 5 mT en régimen de enfriamiento y a 5 T en régimen de calentamiento para cintas recién solidificadas del compuesto intermetálico DyNi₂. **Figura insertada:** curva dM/dT vs T a 5 mT.

Este análisis se hizo con el objetivo de identificar las fases presentes y cuantificarlas, así como determinar la estructura de la fase principal que se forma en las cintas y su parámetro de celda. Las líneas del patrón de difracción fueron inicialmente identificadas con ayuda de la base de datos ICDD del LINAN. De las tarjetas incluidas en la base de datos, la que permite indizar todos los picos del difractograma experimental, ya indicados en la figura, es el número 04-003-3271. Por lo tanto, las cintas de DyNi₂ cristalizan en el sistema cúbico con grupo espacial Fd-3m (número 227). Esto concuerda con lo reportado por Deodhar y colaboradores para el compuesto intermetálico masivo DyNi₂ [48]. Al poder indizar todas las

reflexiones de Bragg, podemos decir que el material es monofásico lo que concuerda con la información obtenida en las fotografías SEM y con las curvas de análisis termomagnético (según se describe a continuación); este último indica la existencia de una fase magnética. Para hacer el refinamiento Rietveld del patrón de difracción se utilizó el programa FullProf (Version 5.30 - Mar2012-ILL JRC). El valor del parámetro de celda a obtenido es de 7.162 Å ($a=b=c$), y el error en su determinación fue ± 0.001 Å. Los factores de ajuste obtenidos fueron buenos: $R_p=10.5\%$ y $R_{wp}=13.7\%$. El parámetro de celda determinado coincide con el reportado por A.S. Markosyan [49]; no obstante, otros autores han reportado valores ligeramente inferiores para muestras masivas policristalinas, esto es, $a = 7.155$ Å [17], y $a = 7.148$ Å [18]. La figura 3.3.1.3(b) muestra las curvas de magnetización en función de la temperatura medidas para un campo magnético constante de 5 mT durante el enfriamiento, así como a 5 T durante el calentamiento. Como es de esperar, para altos valores de campo las curvas de enfriamiento y calentamiento se superponen ya que el material está magnéticamente saturado. La temperatura de Curie T_c , o de transición del estado ferromagnético al paramagnético, se estimó a partir del punto de inflexión de la curva $M(T)$ en régimen FC a 5 mT, esto es, a partir del mínimo de la curva dM/dT en función de la temperatura (que aparece en el gráfico insertado en la figura 3.3.1.3(b)). La temperatura de transición magnética obtenida fue de 21.5 K, lo que se corresponde con lo reportado por von Ranke y colaboradores para muestras en bulto de DyNi₂ [28], pero inferior a las temperaturas de 32 K y 23 K reportadas por otros autores ([15] y [23], respectivamente). Nótese

que a bajo campo se alcanza un alto valor de magnetización, esto nos indica que nuestro material tiene una elevada susceptibilidad magnética inicial

En la [tabla 3.3.1.3](#) se muestran los parámetros estructurales y magnéticos de las cintas del compuesto intermetalico DyNi₂ y su comparación con lo reportado por otros autores en la literatura para aleaciones policristalinas en bulto.

Tabla 3.3.1.3 Parámetros estructurales y magnéticos obtenidos para las cintas del compuesto intermetalico DyNi₂ comparados con los parámetros reportados por otros autores en la literatura para muestras policristalinas en bulto.

alloy	a (Å)	T _c (K)	M _s ^{5T} (Am ² kg ⁻¹)
DyNi ₂ ribbons	7.162± 0.001 Å ^a	21.5 ^a	157 at 2.0 K ^a
DyNi ₂ bulk alloys	7.162 ^b , 7.155 ^c , 7.148 ^d	21 ^{e,f}	-

^a This work.

^b A. S. Markosyan, *Fiz. Tverd. Tela* **23**, 1153 (1981).

^c H. Oesterreicher, J. Stanley, and R. Pitts, *Phys Status Solid (a)* **12**, K65 (1972).

^d R.L. Cohen, K.W. West, F. Oliver, and K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. B* **21**, 941 (1980).

^e P. J. von Ranke, V. K. Pecharsky, and K. A. Gschneidner, Jr, *Phys. Rev. B* **58**, 12110 (1998).

^f E.J.R. Plaza, V.S.R. de Sousa, M.S. Reisc, P.J. von Ranke, *J. Alloys Compd.* **505**, 357 (2010).

La [figura 3.3.1.4 \(a\)](#) muestra la variación de entropía magnética en función de la temperatura en valor absoluto $|\Delta S_M(T)|$ para variaciones de campo magnético entre 1 y 5 T. Para una variación de campo magnético de 2 T y 5 T, el valor máximo, o valor pico, de variación de entropía magnética $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$ obtenido fue de 13.5 Jkg⁻¹K⁻¹ y 23.5 Jkg⁻¹K⁻¹, respectivamente, y se encuentra localizado a 21.5 K, es decir, a la T_c del material. Tales valores son mayores, en ~ 25 % y ~ 10 % para a $\mu_0\Delta H_{\text{max}}=$ 2 T y 5 T, respectivamente, que los reportados para la aleación en bulto DyNi₂: 10.7 y 21.1 Jkg⁻¹K⁻¹ [28, 45].

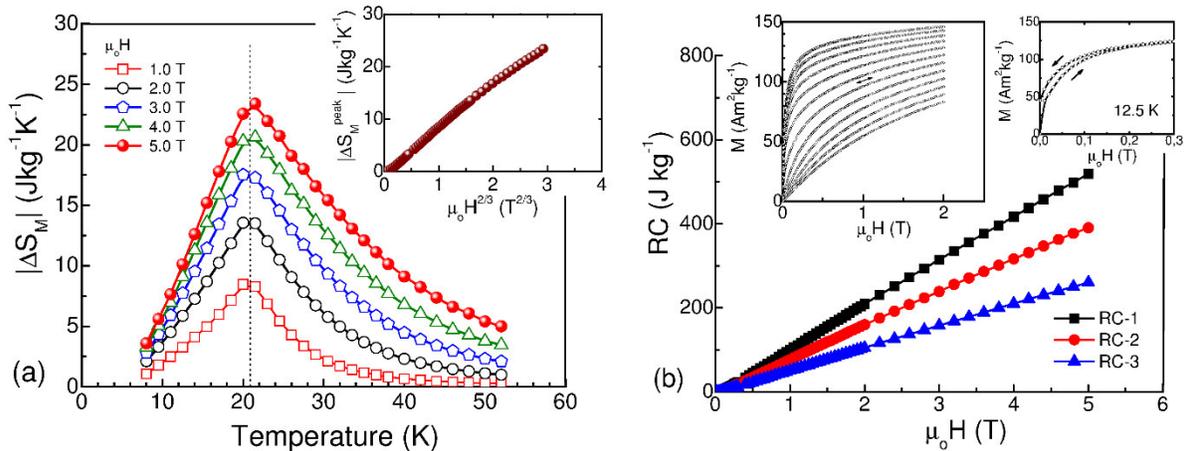


Figura 3.3.1.4 (a) Variación de entropía magnética $|\Delta S_M(T)|$ para una variación de campo de 2 y 5 T para cintas recién solidificadas del compuesto intermetálico DyNi_2 . **Figura insertada:** dependencia del valor pico de la variación de entropía magnética $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$ con la variación del campo magnético. **(b)** Capacidad de refrigeración RC -1, RC -2, RC -3 en función de $\mu_0\Delta H$ para las cintas solidificadas del compuesto intermetálico DyNi_2 . **Figura insertada izquierda:** Isotermas de magnetización en aumento y decremento de campo para una variación máxima de campo magnético de $\mu_0\Delta H = 2$ T entre 12.5 y 29 K. **Figura insertada derecha:** región de bajo campo de las curvas medidas a 12.5 K.

La **figura 3.3.1.4 (b)** muestra cómo depende la capacidad de refrigeración RC -1, RC -2, y RC -3 con $\mu_0\Delta H$. Las cintas mostraron valores de RC -1 para $\mu_0\Delta H = 2$ T y 5 T de 209 y 519 J kg^{-1} , respectivamente, lo que resulta superior en un ~ 49 y ~ 19 % con respecto a lo que se obtiene para la aleación en bulto DyNi_2 (140 y 434 J kg^{-1} , respectivamente). En la **tabla 3.3.1.4** se recogen los valores de las propiedades magnetocalóricas de la muestra policristalina en bulto y de las cintas de DyNi_2 . Los

datos de las curvas $\Delta S_M(T)$ y $\Delta T_{ad}(T)$ corresponden a un trabajo que nunca fue publicado (que aparece como referencia 17: Tiezhong Ma, K. A. Gschneidner, Jr., and V. K. Pecharsky, unpublished), según comunicación privada del Prof. V. K. Pecharsky [50], quien, además, tuvo la cortesía de proporcionarnos los datos experimentales con los que se comparan los obtenidos para las cintas y que se grafican en la figura 3.3.1.5(b)

Tabla 3.3.1.4 Valor pico de variación de entropía magnética $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$, RC-1, RC-2, δT_{FWHM} , T_{hot} , T_{cold} , T_C , para las cintas de DyNi₂ estudiadas en el presente trabajo y las aleaciones policristalinas en bulto de DyNi₂ obtenidas por V. K. Pecharsky y colaboradores [28, 45]. Estos valores aparecen para $\mu_0\Delta H_{\text{max}}= 2 \text{ T}$ y 5 T .

	<u>As-quenched ribbons</u>		<u>Bulk polycrystalline alloy**</u>	
	$\mu_0\Delta H (T)$		$\mu_0\Delta H (T)$	
	2 T	5 T	2 T	5 T
$ \Delta S_M^{\text{peak}} \text{ (Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$	13.5	23.5	10.7	21.1
RC-1 (Jkg ⁻¹)	209	519	140	443
RC-2 (Jkg ⁻¹)	160	390	102	332
δT_{FWHM} (K)	16	23	13	20
T_{hot} (K)	29	36	28	35
T_{cold} (K)	13	13	15	14
RC-3 (Jkg ⁻¹)	105	260	-	-
$\delta T^{\text{RC-3}}$ (K)	17	23	-	-
$T_{\text{hot}}^{\text{RC-3}}$ (K)*	30	36	-	-
$T_{\text{cold}}^{\text{RC-3}}$ (K)*	13	13	-	-

*Relacionados a RC-3. **Data proporcionada por V.K. Pecharsky.

A continuación, se presentan los experimentos que se hicieron con el objetivo de comprender por qué las cintas presentan mejores propiedades magnetocalóricas que las reportadas para las muestras en bulto. En la figura 3.3.1.5(a) se muestra la

comparación del patrón de difracción de rayos X para el DyNi₂ en forma de cinta y en forma de polvo. La imagen insertada corresponde a la sección transversal de las cintas. Por su parte, en la [figura 3.3.1.5\(b\)](#) se comparan las curvas de variación de entropía magnética en función de la temperatura (en valor absoluto) para una variación de campo $\mu_0\Delta H$ de 2 T para las cintas, la muestra policristalina en bulto de referencia y las mismas cintas pulverizadas.

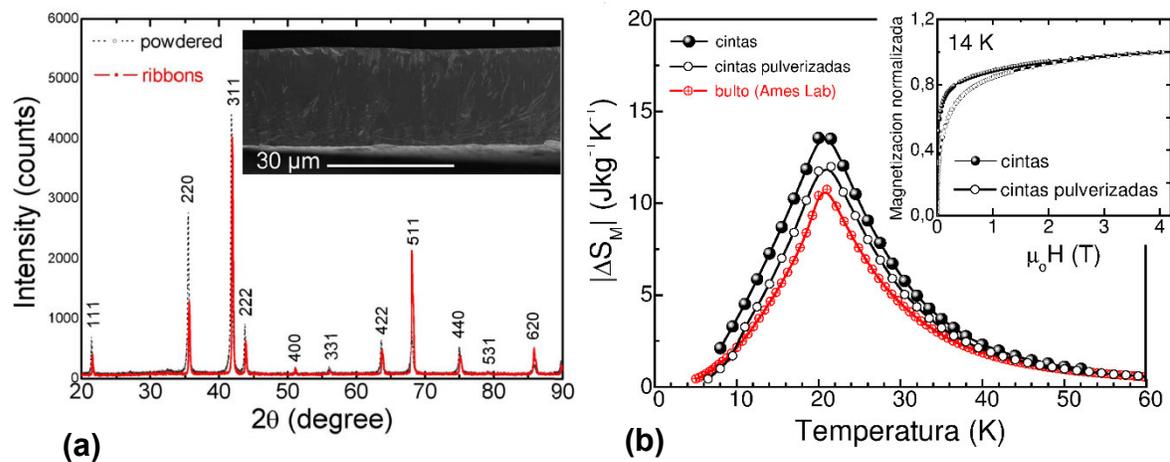


Figura 3.3.1.5. (a) Patrón de difracción de rayos X para el DyNi₂ en forma de cinta y en forma de polvo. [Figura insertada](#): micrografía SEM de la sección transversal típica de las cintas. (b) Comparación de la curvas de variación de entropía magnética $|\Delta S_M(T)|$ para una variación de campo magnético $\mu_0\Delta H$ de 2 T para cintas, cintas pulverizadas y la muestra policristalina en bulto del compuesto intermetálico DyNi₂. Los datos sobre éste último fueron obtenidos por cortesía del Profesor V. K. Pecharsky [50]. [Figura insertada](#): comparación de las curvas de magnetización normalizadas en función del campo magnético a 14 K para las cintas y cintas pulverizadas.

En este último caso, la curva de variación entropía magnética se calculó a partir de un conjunto de isotermas de magnetización; las mismas fueron medidas en las mismas condiciones experimentales que para las cintas. A estas isotermas se les

hizo la corrección debido al campo desmagnetizante². Teniendo en cuenta que este material presenta un incremento del efecto magnetocalórico según la dirección [100] (y un fuerte decremento según las otras dos direcciones notables), el aumento de $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$ en las cintas con respecto a la muestra policristalina en bulto indica que existe cierta orientación preferencial del eje de fácil magnetización [100] de los cristallitos según la dirección de fabricación de la misma (es decir, según la dirección longitudinal de las cintas que es tangencial a la rueda de cobre).

La figura insertada en la [figura 3.3.1.5\(b\)](#) compara las isotermas de magnetización a 14 K (normalizadas a su valor de magnetización a 4 T), como se puede ver, para las cintas la curva $M(\mu_0 H)$ presenta una elevada susceptibilidad magnética inicial saturando a más bajo campo. Además, nótese que la diferencia principal entre ambas curvas se observa en la región de campo magnético que corresponde con la rotación de la magnetización. Esto, como único puede ser explicado es considerando que para las cintas hay cierta fracción volumétrica de cristales, que no sería fácil de estimar, con sus ejes de fácil magnetización orientados según la misma dirección en que se aplica el campo magnético (esto es, según la dirección de fabricación la cinta). Por su parte, la pulverización destruye la orientación preferencial antes referida, por lo tanto, las isotermas para la muestra en polvo saturan a un campo mayor ya que en este caso los ejes de fácil magnetización

² El polvo medido quedó compactado en el portamuestras de medición del magnetómetro en forma cilíndrica. En este caso el factor de desmagnetización N_d , según el eje del cilindro, o dirección z, viene dado por: $N_d = 1/[2(2n/(\pi)^{1/2}) + 1]$. En nuestro caso N_d tomó un valor de 0.6. Para más información sobre el valor de N_d para muestras en forma cilíndrica consúltese la referencia [51](#).

tienden a distribuirse isotrópicamente. Esto es congruente con la existencia de textura parcial como indican las mediciones magnéticas.

Con el objetivo de comparar las propiedades magnetocalóricas del DyNi₂ con otros materiales, que han sido reportados recientemente en la literatura y sugeridos como buenos refrigerantes magnéticos en el mismo rango de temperatura, se hizo una revisión bibliográfica sobre los materiales magnetocalóricos que poseen una temperatura de transición magnética cercana a la del DyNi₂. La revisión incluyó materiales con transiciones de segundo y primer orden; en este último caso con transiciones del estado antiferromagnético (AFM) al ferromagnético (FM). Una vez identificados todos los compuesto que tenían su temperatura de transición magnética cercana a 21 K se calculó el valor de $RC-1$ para $\mu_0\Delta H= 2$ T y 5 T (en la mayoría de los casos a partir dela digitalización de la curva $\Delta S_M(T)$ reportada).

Los resultados aparecen resumidos en la [tabla 3.3.1.5](#). Nótese que las cintas producidas de DyNi₂ poseen un alto valor en $RC-1$ comparado con los demás materiales con temperatura de transición cercana a 21 K, lo que hace que el DyNi₂ sea un material con buenas características para su utilización en la tecnología de refrigeración magnética a baja temperatura.

Tabla 3.3.1.5. Valor pico de variación de entropía magnética $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$ (valor absoluto), $RC-1$, y δT_{FWHM} , para las cintas de DyNi_2 obtenidas en el presente trabajo y su comparación con lo reportado en la literatura para diferentes materiales con temperatura de transición magnética cercana a 21 K.

Material	T_{trans} (K)	$ \Delta S_M^{\text{peak}} $ ($\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$)		$RC-1$ (J kg^{-1})		δT_{FWHM} (K)		Transition type	References
		2 T	5 T	2 T	5 T	2 T	5 T		
DyNi_2 ribbons	21.5	13.5	23.5	209	519	15.5	22.1	FM-PM	Present work
DyNi_2 – bulk	21	10.7	21.2 ^a	140 ^a	434 ^a	13	20	FM-PM	[1,2] ^b
TbCoC_2	28	7.8 ^a	15.3 ^a	109 ^a	367 ^a	14	24	FM-PM	[3]
GdCo_2B_2	25	9.3 ^a	17.1 ^a	83.7 ^a	478 ^a	9	28	AFM-FM	[4]
Er_3Ni_2	16	10.8	19.5 ^a	173 ^a	487 ^a	16	25	FM-PM	[5]
Er_3Co	15	9 ^a	17.1 ^a	135 ^a	442 ^a	15	26	FM-PM	[6]
HoNi_2	13	24 ^a	33 ^a	216 ^a	528 ^a	9	16	FM-PM	[7]
DySb	11	...	15.6 ^a	...	140 ^a	...	9	AFM-FM	[8]
HoCuSi	9	17 ^a	33 ^a	136 ^a	495 ^a	8	15	AFM-FM	[9]
ErNi_2	7	11.2 ^a	20.3 ^a	100 ^a	324 ^a	9	16	----	[2]
Ho_3Ni_2	33	9.7 ^a	21.7 ^a	165 ^a	477 ^a	17	22	FM-PM	[5]
$\text{NdMn}_2\text{Ge}_{0.4}\text{Si}_{1.6}$	36	12.3 ^a	18 ^a	111 ^a	270 ^a	9	15	AFM-FM	[10]

^a Valores estimados de la curva $\Delta S_M(T)$ reportada, ^b Artículos en los cuales se comparan los datos teóricos y experimentales.

[1] P. J. von Ranke, V. K. Pecharsky, and K. A. Gschneidner, Jr, *Phys. Rev. B* **58**, 12110 (1998).

[2] E.J.R. Plaza, V.S.R. de Sousa, M.S. Reisc, P.J. von Ranke, *J. Alloys Compd.* **505**, 357 (2010).

[3] B. Li, W. J. Hu, X. G. Liu, F. Yang, W. J. Ren, X. G. Zhao, and Z. D.Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 242508 (2008).

[4], Lingwei Li, Katsuhiko Nishimura, and Hiromitsu Yamane, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 102509 (2009).

[5] Q. Y. Dong, J. Chen, J. Shen, J. R. Sun, and B. G. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 132504, (2011).

[6] Pramod Kumar, Niraj K. Singh, Ajaya K. Nayak, Arabinda Haldar, K. G. Suresh, *J. Appl. Phys.* **107**, 09A932 (2010).

[7] A. M. Gomes, I. S. Oliveira, A. P. Guimarães, A. L. Lima, and P. J. von Ranke, *J. Appl. Phys.* **93**, 6939, (2003).

[8] W. J. Hu, a_ J. Du, B. Li, Q. Zhang, and Z. D. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 192505 (2008).

[9] J. Chen, B. G. Shen, Q. Y. Dong, F. X. Hu, and J. R. Sun, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 152501, (2010).

[10] J. L. Wang, S. J. Campbell, J. M. Cadogan, A. J. Studer, R. Zeng, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 232509 (2011).

3.3.2 Propiedades del compuesto magnetocalórico (0.4) DyNi_2 + (0.6) TbNi_2 .

Las curvas $M(T)$ a bajo campo medidas para las cintas de DyNi_2 y TbNi_2 se muestran en la figura 3.3.2.1.(a); como ya sabemos, los valores de temperaturas de Curie T_C

fueron estimados localizando el mínimo de la curva dM/dT vs T , y son 21.5 y 37 K, respectivamente. Por tanto, la diferencia entre cada T_C es de 15.5 K.

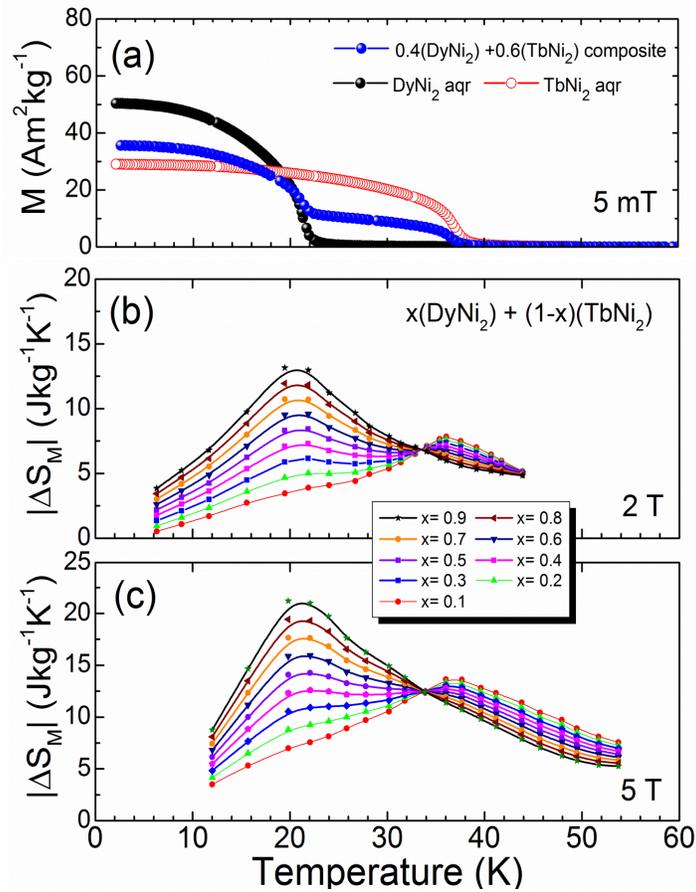


Figura 3.3.2.1. (a) Magnetización en función de la temperatura medida a 5 mT para las cintas de los compuestos RNi_2 , con $R = \text{Dy}$ y Tb , y el compuesto con $x = 0.4$. (b) y (c) variación de entropía magnética calculada para una variación de campo magnético de 2 y 5 T, respectivamente, para el compuesto $x(\text{DyNi}_2) + y(\text{TbNi}_2)$ con $0.1 \leq x \leq 0.9$.

La variación total de entropía magnética para el compuesto formado por dos cintas $\Delta S_M^{\text{comp}}(T)$, se obtuvo a partir la curvas de variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)$ determinadas para las cintas de DyNi_2 y TbNi_2 a 2 y 5 T (presentadas con anterioridad [52, 53]). Con este fin se empleó el mismo programa de cálculo que se

utiliza para obtener la curva $\Delta S_M(T)$ mediante la relación de Maxwell desarrollado por el Dr. Pablo Álvarez de la Universidad del País Vasco. Los cálculos de $\Delta S_M(T)$ obtenidos para el compuesto $x(\text{DyNi}_2) + y(\text{TbNi}_2)$ con $0.1 \leq x \leq 0.9$. se muestran en las [figuras 3.3.2.1\(b\) y \(c\)](#) para una variación de campo magnético de 2 y 5 T, respectivamente. La variación de entropía magnética para el compuesto $x(\text{DyNi}_2) + y(\text{TbNi}_2)$ viene dada por:

$$\Delta S_M^{\text{comp}}(T, \mu_0 \Delta H, x) = x \Delta S_M(T, \mu_0 \Delta H)^{\text{DyNi}_2} + y \Delta S_M(T, \mu_0 \Delta H)^{\text{TbNi}_2} \quad (1)$$

donde x y $y = (1-x)$ son la fracción en peso de las cintas de DyNi_2 y TbNi_2 , respectivamente. Como es de esperar [ver [figura 3.3.2.1\(b\)](#)], las curvas exhiben un doble pico para valores de x entre 0.3 y 0.7 a 2 T; estos picos están localizados a la T_C de ambas fases. Esto resulta de la forma de las curvas de variación de entropía magnética y de las T_C , y es una regularidad que se observa en cualquier otro compuesto bifásico [54, 55]. Si bien las posiciones de los picos coinciden con la T_C de ambas fases (21.5 K y 37 K), la diferencia en la altura entre los dos picos disminuye conforme incrementa el campo magnético de 2 a 5 T [ver [figura 3.3.2.1\(c\)](#)]. La curva $\Delta S_M^{\text{comp}}(T)$ del compuesto con $x = 0.4$ muestra una forma relativamente plana para una variación de campo magnético de 5 T. Por lo tanto, hemos seleccionado la fracción en peso $x = 0.4$ para preparar y caracterizar experimentalmente el compuesto bifásico. Este consiste de dos cintas, montadas una sobre la otra, que a su vez son colocadas entre dos cintas Kapton; sus dimensiones aproximadas son: 4 mm de largo, 1 mm de ancho y 12-18 μm de espesor. Como es de esperar, su curva $M(T)$ medida experimentalmente a bajo campo (5 mT) presenta dos escalones [ver [figura 3.3.2.1.\(a\)](#)].

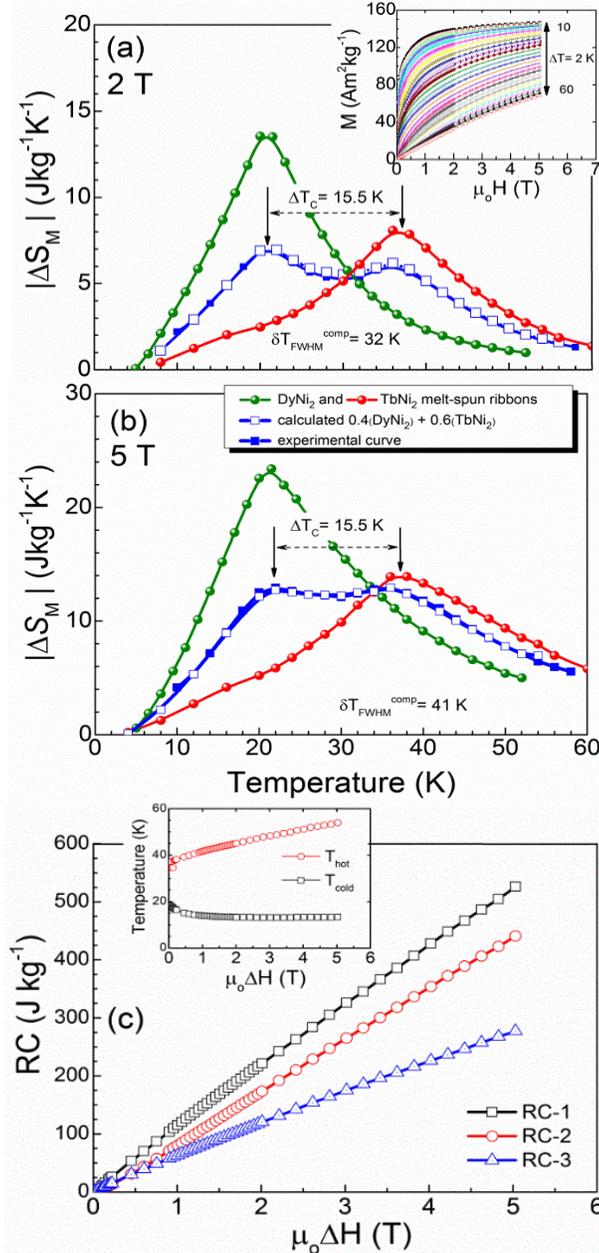


Figura 3.3.2.2 Curvas $\Delta S_M^{\text{comp}}(T)$ calculadas (cuadros vacíos) y experimentales (cuadros rellenos) del compuesto con $x = 0.4$ para $\mu_0\Delta H = 2 \text{ T}$ (a) y 5 T (b). Para fines de comparación, se grafican también las curvas $\Delta S_M(T)$ medidas para las cintas de DyNi_2 y TbNi_2 . **Figura insertada en (a)**: isothermas obtenidas experimentalmente para el compuesto con $x = 0.4$. **(c)** Capacidades de refrigeración $RC-1$, $RC-2$, y $RC-3$ como función de $\mu_0\Delta H$ para el compuesto con $x = 0.4$. **Figura insertada**: T_{hot} y T_{cold} como función de $\mu_0\Delta H$.

Las curvas $\Delta S_M(T)$ de cada compuesto, así como la curva $\Delta S_M^{\text{comp}}(T)$ para $x = 0.4$ se muestran en las [figuras 3.3.2.2\(a\) y \(b\)](#) para variaciones de campo de 2 y 5 T, respectivamente. Es importante notar la excelente coincidencia que existe entre la curva $\Delta S_M^{\text{comp}}(T)$ calculada y medida experimentalmente; esto se debe a que el compuesto es la unión mecánica de las 2 cintas. La [figura 3.3.2.2\(c\)](#) muestra cómo dependen las capacidades de refrigeración $RC-1$, $RC-2$ y $RC-3$ con $\mu_0\Delta H$; la dependencia es casi lineal hasta 5 T. El gráfico insertado en la [figura 3.3.2.2\(c\)](#) muestra como los valores de T_{hot} y T_{cold} incrementan a medida que aumenta $\mu_0\Delta H$. La [tabla 3.3.2.1](#) resume las propiedades magnetocalóricas del compuesto. Es importante notar que los valores de δT_{FWHM} y $RC-1$, $RC-2$ y $RC-3$ son notablemente mayores con respecto a las cintas individuales. δT_{FWHM} es 2.0 y 1.5 veces mayor que los valores que presentan las cintas DyNi_2 y el TbNi_2 , respectivamente.

Tabla 3.3.2.1. Valor pico de la variación de entropía magnética $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$, $RC-1$, $RC-2$, δT_{FWHM} , T_{hot} , T_{cold} , $RC-3$, $\delta T^{\text{RC-3}}$, y T_{hot} y T_{cold} relacionado a $RC-3$ para el compuesto bifásico con $x = 0.4$. Estos datos reportados corresponden para valores de variación de campo magnético de 2 y 5 T.

	$\mu_0\Delta H$ (T)	
	2 T	5 T
$ \Delta S_M^{\text{peak}} $ ($\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$)	6.9	12.9
$RC-1$ (Jkg^{-1})	221	526
$RC-2$ (Jkg^{-1})	173	441
δT_{FWHM} (K)	32	41
T_{hot} (K)	45	54
T_{cold} (K)	13	13
$RC-3$ (Jkg^{-1})	121	277
$\delta T^{\text{RC-3}}$ (K)	25	32
$T_{\text{hot}}^{\text{RC-3}}$ (K)	41	48
$T_{\text{cold}}^{\text{RC-3}}$ (K)	16	16

La [figura 3.3.2.3](#) muestra la capacidad de refrigeración $RC-1$ en función de la temperatura y δT_{FWHM} para el compuesto $0.4(\text{DyNi}_2) + 0.6(\text{TbNi}_2)$ y su comparación con materiales con temperatura de transición magnética entre 20 y 40 K. Debe notarse que el compuesto estudiado se encuentra entre los valores más altos de $RC-1$ y δT_{FWHM} en comparación con los demás materiales.

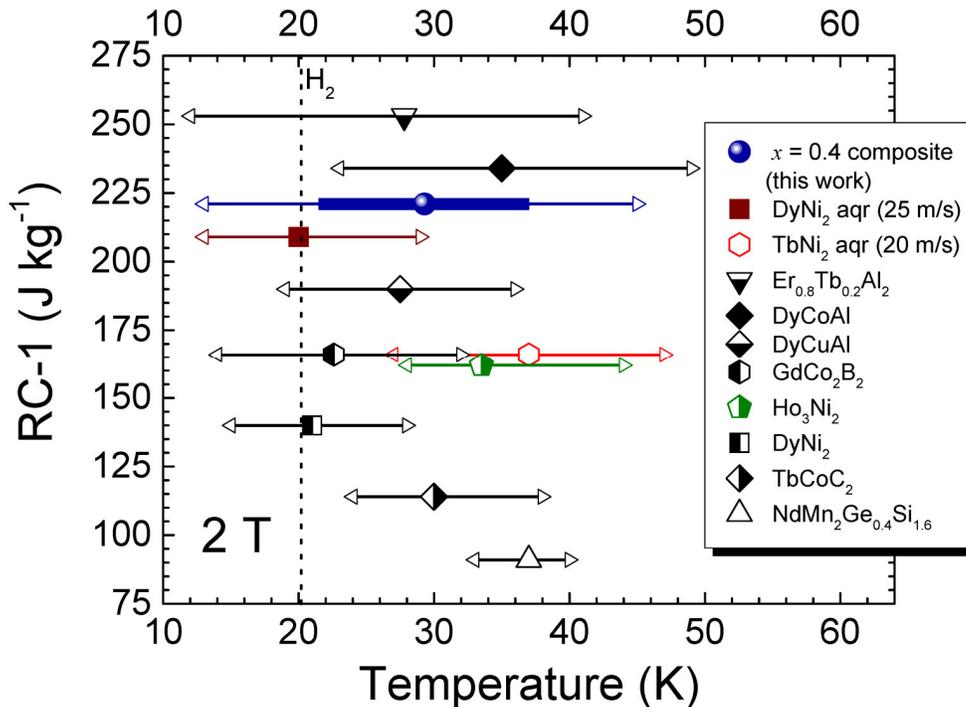


Figura 3.3.2.3. Capacidad de refrigeración $RC-1$, y δT_{FWHM} , para el compuesto $0.4(\text{DyNi}_2) + 0.6(\text{TbNi}_2)$ y su comparación con lo reportado en la literatura para diferentes materiales con $20 < T_{\text{trans}} < 40$ K. La doble flecha horizontal que se traza para cada material inicia en T_{cold} y termina en T_{hot} .

Finalmente, la [tabla 3.3.2.2](#) compara las propiedades magnetocalóricas del compuesto con $x=0.4$ con las cintas individuales y con los valores reportados en la literatura para materiales con temperatura de transición por debajo de 40 K [28, 34, 52, 53, 56-63].

Tabla 3.3.2.2. Temperatura de transición (T_{trans}), valor pico de variación de entropía magnética $|\Delta S_{\text{M}}^{\text{peak}}|$, capacidad de refrigeración $RC-1$ y δT_{FWHM} para $\mu_0\Delta H = 2$ and 5 T para el compuesto MC 0.4(DyNi₂) + 0.6(TbNi₂). Para fines de comparación, se recogen los valores de esas magnitudes físicas para los compuestos RNi₂ con R = Dy y Tb, y para otros materiales con $20 < T_{\text{trans}} < 40$ K.

Material	T_{trans} (K)	$ \Delta S_{\text{M}}^{\text{peak}} $ (J kg ⁻¹ K ⁻¹)		$RC-1$ (J kg ⁻¹)		δT_{FWHM} (K)		Transition type	References
		2 T	5 T	2 T	5 T	2 T	5 T		
x = 0.4 composite	-	6.9	12.9	221	526	32	41	FM-PM	This work
DyNi₂ ribbons	21.5	13.5	23.5	209	519	16	23	FM-PM	<i>a</i>
TbNi₂ ribbons	37.0	8.0	13.9	166	441	20	32	FM-PM	<i>b</i>
Er_{0.8}Tb_{0.2}Al₂[*]	27	8.6	18.8	253	666	29	36	FM-PM	<i>c</i>
DyCoAl[*]	37	9.2	16.3	234	616	26	38	FM-PM	<i>d</i>
DyCuAl[*]	28	10.9	20.4	190	566	17	28	FM-PM	<i>e</i>
GdCo₂B₂[*]	25	9.4	17.2	166	474	14	27	AFM-FM	<i>f</i>
Ho₃Ni₂[*]	33	9.8	21.6	162	485	16	22	FM-PM	<i>g</i>
DyNi₂[*]	21	10.7	21.1	140	443	13	20	FM-PM	<i>h</i>
TbCoC₂[*]	28	7.8	15.3	114	379	14	25	FM-PM	<i>i</i>
ErCo₂[*]	35	-	33.0	-	332	-	11	AFM-FM	<i>j</i>
NdMn₂Ge_{0.4}Si_{1.6}[*]	36	12.3	18.4	91	274	7	14	AFM-FM	<i>k</i>

^{*} bulk alloy.

^aP. J. Ibarra-Gaytan, C. F. Sánchez-Valdes, J. L. Sánchez Llamazares, P. Álvarez-Alonso, P. Gorria, and J. A. Blanco, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 152401 (2013).

^bJ.L. Sánchez Llamazares, C.F. Sánchez-Valdes, P.J. Ibarra-Gaytan, P. Álvarez-Alonso, P. Gorria, and J.A. Blanco, *J. Appl. Phys.* **113**, 17A912 (2013).

^cM. Khan, K. A. Gschneidner, and V. K. Pecharsky, *J. Appl. Phys.* **107**, (2010).

^dX.X. Zhang, F.W. Wang, and G.H. Wen, *J. Phys. Condens. Matter* **13**, L747 (2001).

^eQ. Y. Dong, B. G. Shen, J. Chen, J. Shen and J. R. Sun, *J. Appl. Phys.* **105**, 113902 (2009).

^fL. Li, K. Nishimura, and H. Yamane, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 102509 (2009).

^gQ. Y. Dong, J. Chen, J. Shen, J.R. Sun, and B.G. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 132504 (2011).

^hP.J. von Ranke, V.K. Pecharsky, and K.A. Gschneidner, *Phys. Rev. B* **58**, 12110 (1998).

ⁱB. Li, W.J. Hu, X.G. Liu, F. Yang, W. J. Ren, X. G. Zhao, and Z. D. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 242508 (2008).

^jN.K. Singh, K.G. Suresh, A.K. Nigam, S.K. Malik, A. A. Coelho, S. Gama, *J. Magn. Mater.* **317**, 68 (2007).

^kJ. L. Wang, S. J. Campbell, J. M. Cadogan, A. J. Studer, R. Zeng, and S. X. Dou, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 232509 (2011).

3.4. Caracterización magneto-estructural y magnetocalórica de los compuestos RNi₂, R= Ho, Er.

Compuesto intermetálico HoNi₂. La figura **figura 3.4.1(a)** muestra las micrografías típicas de la sección transversal de las cintas del compuesto intermetálico HoNi₂.

En la parte inferior de la figura aparecen imágenes a diferentes magnificaciones de la sección transversal de las cintas. Se puede ver en la figura que las cintas son policristalinas, con un grosor promedio estimado de 32-35 μm ; es decir, presentan un grosor medio lo que concuerda con la velocidad de enfriamiento utilizada que fue de $v = 20 \text{ ms}^{-1}$. Además, se observa que los granos muestran cierta tendencia a crecer de forma columnar. La [figura 3.4.1\(b\)](#) muestra el patrón de difracción de rayos X obtenido experimentalmente (círculos rojos abiertos) a temperatura ambiente para las cintas finamente pulverizadas, y el patrón calculado empleando el método de Le Bail (línea negra); la diferencia entre ambos aparece en la parte inferior. Las reflexiones de Bragg fueron identificadas e indexadas correctamente en base a la estructura cubica tipo MgCu_2 (C15; grupo espacial Fd-3m; PDF card: 04-001-1834). El parámetro de celda a determinado fue de $7.149 \text{ \AA} \pm 0.002 \text{ \AA}$, lo que está de acuerdo con lo reportado en la literatura para aleaciones policristalinas en bulto [ver la [tabla 3.4.1](#)]. Las curvas de magnetización en función de la temperatura medidas para un campo magnético constante de 5 mT durante el enfriamiento, así como a 5 T durante el calentamiento se muestran en la [figura 3.4.1\(c\)](#). La figura insertada muestra el pico de la curva dM/dT vs T a 5 mT correspondiente a la temperatura de Curie T_C , o de transición del estado ferromagnético al paramagnético, este aparece a 13.9 K lo que se corresponde con lo reportado en la literatura por otros autores para muestras policristalinas en bulto según se recoge en la [tabla 3.4.1](#).

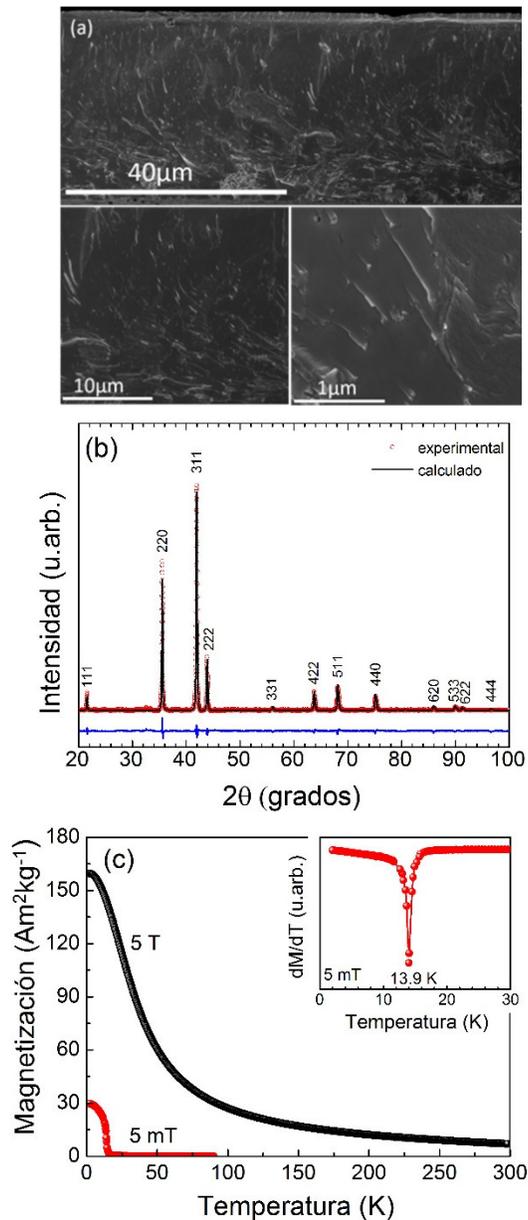


Figura 3.4.1. (a) Micrografías SEM de la sección transversal a diferentes aumentos en las que se muestran características microestructurales que presentan las cintas recién solidificadas de la aleación HoNi₂. (b) Ajuste Le Bail del patrón de difracción de rayos X para una muestra finamente pulverizada de las cintas recién solidificadas. Puntos rojos: datos experimentales; línea negra: patrón calculado. La línea inferior representa la diferencia entre el patrón experimental y el calculado. (c) Curvas $M(T)$ medidas a 5 mT y a 5 T en régimen de enfriamiento y calentamiento, respectivamente, para cintas recién fundidas del compuesto intermetálico HoNi₂. **Figura insertada:** curva dM/dT vs T a 5 mT.

En la [tabla 3.4.1](#) se muestran los parámetros estructurales y magnéticos de las cintas del compuesto intermetálico HoNi₂ y su comparación con lo reportado por otros autores en la literatura para aleaciones policristalinas en bulto.

Tabla 3.4.1 Parámetros estructurales y magnéticos de las cintas del compuesto intermetálico HoNi₂ comparados con los parámetros reportados por otros autores en la literatura para muestras policristalinas en bulto.

alección	a (Å)	T _c (K)	M _s ^{4T} (Am ² kg ⁻¹)
HoNi ₂ cintas	7.14973 ± 0.002 ^a	13.9 ^a	161 at 2.0 K ^a
HoNi ₂ bulto	7.13 ^b , 7.167 ^c ,	14 ^c , 15 ^d , 13.1 ^e , 13.4 ^f , 13 ^g , 13 ^h	188 at 2.0K ^e

^a Presente trabajo.

^b K. Nassau, L. V. Cherry and W. E. Wallace *Phys. Chem. Solids* **16**, 123 (1960).

^c Niraj K. Singh, S. Agarwal, and K. G. Suresh, R, Nirmala, A.K. Nigam, and S. K. Malik, *Phys. Rev. B* **72**, 014452 (2005).

^d E.A. Goremychkin, I. Natkaniec, E. Muhle, O. D. Chistyakov, *J. Magn. Magn. Mater.*, **81**, 63 (1989).

^e A. M. Gomes, I. S. Oliveira, and A. P. Guimaraes, A. L. Lima, P. J. von Ranke, *J. Appl. Phys.* **93**, 6939 (2003).

^f D. Gignoux, F. Givord, and R. Lemaire, *Phys. Rev. B* **12**, 3878 (1975).

^g A. Castets, D. Gignoux, B. Hennion and R. M. Nicklow *J. App. Phys.* **53** 1979 (1982).

^h A. Tomokiyo, H. Yayama, H. Wakabayashi, T. Kuzuhara, T. Hashimoto, M. Sahashi and K. Inomata *Adv. Cryo. Eng.*, **32**, 295 (1986).

El estudio del efecto magnetocalórico se hizo a partir de mediciones de magnetización y calor específico (c_p). Las isothermas de magnetización en un rango de temperatura que va desde 2 K a 50 K se muestran en la [figura 3.4.2\(a\)](#), el incremento de temperatura entre una isoterma y la subsiguiente fue de 1 K. Por debajo de la temperatura de Curie, la forma de las curvas $M(\mu_0 H)$ es la típica de un material ferromagnético; por encima de dicha temperatura, las isothermas tienden paulatinamente a la linealidad con el aumento de la temperatura como es característico de la transición al estado paramagnético. Las [figuras 3.4.2\(b\) y \(d\)](#) muestran las curvas de variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)$ y variación de

temperatura adiabática $\Delta T_{ad}(T)$ en función de la temperatura para variaciones de campo magnético de $\mu_0\Delta H= 2$ T y 5 T y su comparación con las curvas calculadas y medidas experimentalmente para muestras en bulto. Por su parte, las curvas normalizadas $\Delta S_M(T)/\Delta S_M^{peak}$ en función de T/T_C se muestran en la [figura 3.4.2 \(c\)](#)

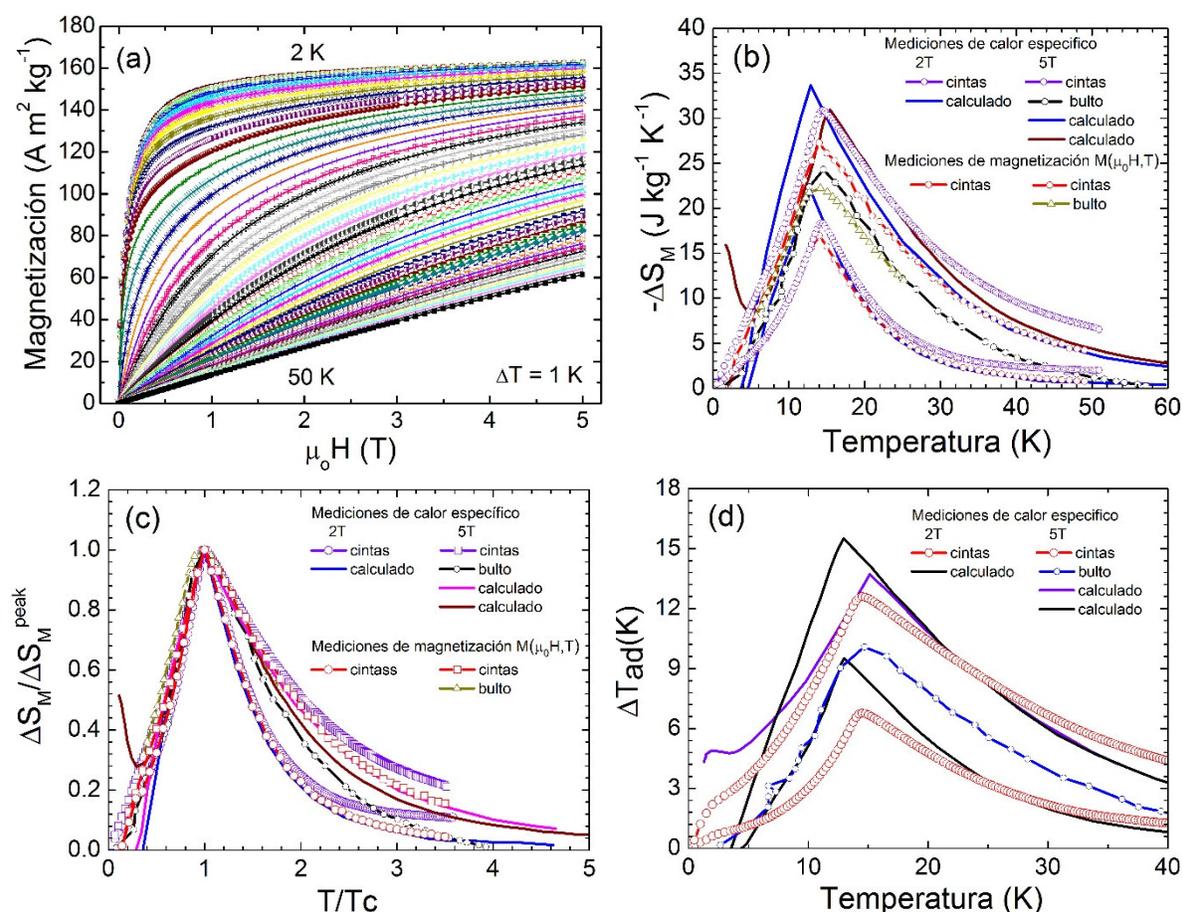


Figura 3.4.2. (a) Isotermas de magnetización medidas entre 2 y 50 K hasta un valor de campo magnético máximo 5 T para las cintas recién solidificadas del compuesto intermetálico HoNi_2 . El campo magnético fue aplicado según la dirección longitudinal de la cinta. Curvas $\Delta S_M(T)$ (b) y $\Delta T_{ad}(T)$ (d) a 2 and 5 T para cintas y cintas pulverizadas comparadas con los datos experimentales y calculados reportados en la literatura para muestras en bulto. (c) curvas $\Delta S_M(T)/\Delta S_M^{peak}$ en función de T/T_C .

En la [Tabla 3.4.2](#) se resumen y se comparan las propiedades magnetocalóricas de las cintas sintetizadas con las obtenidas en la literatura por otros autores para muestras policristalinas en bulto.

Tabla 3.4.2. ΔT_{ad}^{peak} , $|\Delta S_M^{peak}|$, $RC-1$, $RC-2$ y $RC-3$ y δT_{FWHM} y δT_{FWHM} obtenidas en el presente trabajo. Los resultados son comparados con los datos experimentales y calculados reportados por otros autores en la literatura para aleaciones policristalinas en bulto.

Metodo	Mediciones de calor específico																				
	$M(\mu_0H, T)$					cintas					bulto										
Estado de la aleación	2	4	5	2	4	5	2	4	5	2	4	5	2	4	5	2	4	5	2	4	5
$\mu_0\Delta H$ (T)	-	-	-	-	-	-	6.7	-	12.6	-	-	10 ^a	9.5 ^a	-	15.5 ^a	-	-	-	9.5 ^a	-	13.7 ^a
ΔT_{ad}^{peak} (K)	-	-	-	-	-	-	18.4	-	30.9	-	33.5 ^a	24.3 ^a	21.9 ^a	-	33.6 ^a	-	-	-	21.9 ^a	-	30.9 ^a
$ \Delta S_M^{peak} $ (Jkg ⁻¹ K ⁻¹)	16.9	-	24.5	-	33.5 ^a	22 ^a	216	-	653	-	402 ^a	389 ^a	241 ^a	-	571 ^a	-	-	-	241 ^a	-	556 ^a
RC-1 (Jkg ⁻¹)	145	-	305	-	300 ^a	317 ^a	161	-	485	-	300 ^a	302 ^a	172 ^a	-	424 ^a	-	-	-	172 ^a	-	434 ^a
RC-2 (Jkg ⁻¹)	11	-	17	-	12 ^a	18 ^a	11	-	21	-	12 ^a	16 ^a	17 ^a	-	17 ^a	-	-	-	17 ^a	-	18 ^a
δT_{FWHM} (K)	20	-	25	-	22 ^a	26 ^a	21	-	29	-	22 ^a	25 ^a	19 ^a	-	25 ^a	-	-	-	19 ^a	-	28 ^a
T_{hot} (K)	9	-	8	-	10 ^a	8 ^a	10	-	8	-	10 ^a	9 ^a	8 ^a	-	8 ^a	-	-	-	8 ^a	-	10 ^a
T_{cold} (K)	101	-	210	-	-	-	111	-	338	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
RC-3 (Jkg ⁻¹)	14	-	21	-	-	-	14	-	27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
δT^{RC-3} (K)	22	-	28	-	-	-	23	-	34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T_{hot}^{RC-3} (K) ^b	8	-	7	-	-	-	9	-	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T_{cold}^{RC-3} (K) ^b																					

^a Valor estimado de las curvas reportadas.

^b relacionado a RC-3.

^c A. M. Gomes, I. S. Oliveira, and A. P. Guimaraes, A. L. Lima, P. J. von Ranke, J. Appl. Phys. **93**, 6939 (2003).

^d A. Tomokiyo, H. Yayama, H. Wakabayashi, T. Kuzuhara, T. Hashimoto, M. Sahashi and K. Inomata Adv. Cryo. Eng. **32**, 295 (1986).

^e Niraj K. Singh, S. Agarwal, and K. G. Suresh, R. Nirmala, A.K. Nigam, and S. K. Malik, Phys. Rev. B. **72**, 014452 (2005).

^f E.J.R. Plaza, V.S.R. de Sousa, M.S. Reis, P.J. von Ranke, J. Alloys. Compd. **505**, 357 (2010).

^g P.J. von Ranke, E.P. Nóbrega, I.G. de Oliveira, A.M. Gomes, R.S. Sathour, Phys. Rev. B **63**, 184406 (2001).

Debe notarse que las cintas de HoNi₂ muestran valores de ΔT_{ad}^{peak} y $|\Delta S_M^{peak}|$, mayores que los reportados para muestras policristalinas en bulto. Una situación similar fue observada para las cintas de DyNi₂, según se discutió anteriormente, lo que se explica como una combinación de los efectos de textura en las cintas y el comportamiento anisotrópico de la magnetización lo que da como resultado una respuesta magnetocalórica anisotrópica. Para fundamentar mejor esta afirmación, se hicieron mediciones de magnetización hasta un valor de campo magnético máximo de $\mu_0 H_{max} = 6$ T en cintas pulverizadas. Es decir, la idea fue romper la eventual textura de las cintas mediante la pulverización. La muestra medida tenía forma cilíndrica, lo que permite hacer la corrección de las mismas debido al campo desmagnetizante. La figura 3.4.3(a) compara las curvas de magnetización a 2 K, no normalizadas y normalizadas según el eje M , para las cintas y cintas pulverizadas. Nótese que la isoterma que corresponde a las cintas muestran una rápida aproximación a la saturación, lo que debe dar lugar a un aumento de $|\Delta S_M^{peak}|$ para una variación de campo magnético inferior. En este caso, el proceso de fabricación empleado favorece el crecimiento de cristales con sus planos (100) o (110) orientados según la dirección de crecimiento de la cinta lo que explica el aumento del efecto magnetocalórico con respecto a las aleaciones policristalinas en bulto, donde es de esperar que los cristales poseen sus ejes cristalinos orientados isotrópicamente en el espacio. En la figura 3.4.3(b) se comparan los patrones de difracción normalizados de las cintas y cintas pulverizadas, los cuales apuntan a la existencia de textura cristalográfica y que el plano (111) se encuentra paralelo a dirección de formación de la cinta.

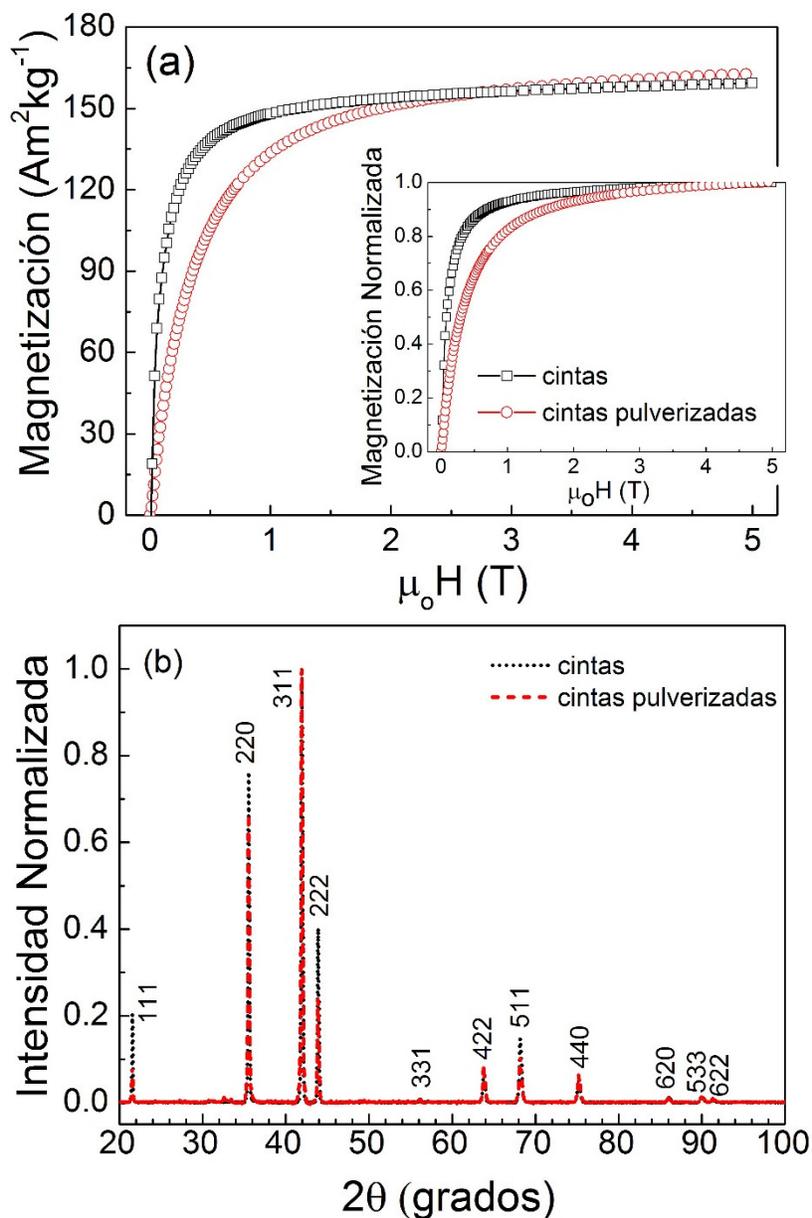


Figura 3.4.3. (a) Isothermas de magnetización a 2 K para las cintas y cintas pulverizadas (figura insertada) del compuesto intermetálico HoNi_2 ; en este último caso las isothermas se normalizaron en el eje vertical al valor de M a 5 T. Las cintas pulverizadas tenían forma cilíndrica y a las isothermas medidas se les hizo la corrección debido al campo desmagnetizante. (b) Patrón de difracción de rayos X normalizado para las cintas y cintas pulverizadas del compuesto intermetálico HoNi_2 .

Compuesto intermetálico ErNi₂. La [figura 3.4.4 \(a\)](#) muestra la micrografía típica de la microestructura que presentan las cintas del compuesto intermetálico ErNi₂ para la cara de no contacto con la rueda, mientras que la figura insertada corresponde a la sección transversal. En la misma se puede ver que las cintas tienen un grosor promedio estimado entre 20-22 μm , es decir, son relativamente finas a pesar de que la velocidad de enfriamiento utilizada no fue demasiado elevada ($v= 25 \text{ ms}^{-1}$). Según se ve en la micrografía las cintas son microcristalinas, y están formadas por granos que presentan morfología columnar con el eje mayor perpendicular al plano de la cinta. Esto sugiere que el crecimiento de los cristales se ve favorecido por el gradiente térmico durante la solidificación según cierta dirección cristalográfica. La [figura 3.4.4\(b\)](#) muestra el patrón de difracción de rayos X obtenido experimentalmente a temperatura ambiente para las cintas finamente pulverizadas (círculos rojos abiertos), y el patrón calculado empleando el método de Le Bail (línea negra); la diferencia entre ambos aparece en la parte inferior. Las reflexiones de Bragg fueron identificadas correctamente e indexadas en base a la estructura cúbica tipo MgCu₂ (C15) de las fases de Laves (grupo espacial Fd-3m; PDF card: 04-001-0543). Como se muestra en la [tabla 3.4.3](#), el valor del parámetro de celda determinado, $a = 7.126 \text{ \AA} \pm 0.001 \text{ \AA}$, presenta una buena concordancia con lo reportado en la literatura para aleaciones policristalinas en bulto.

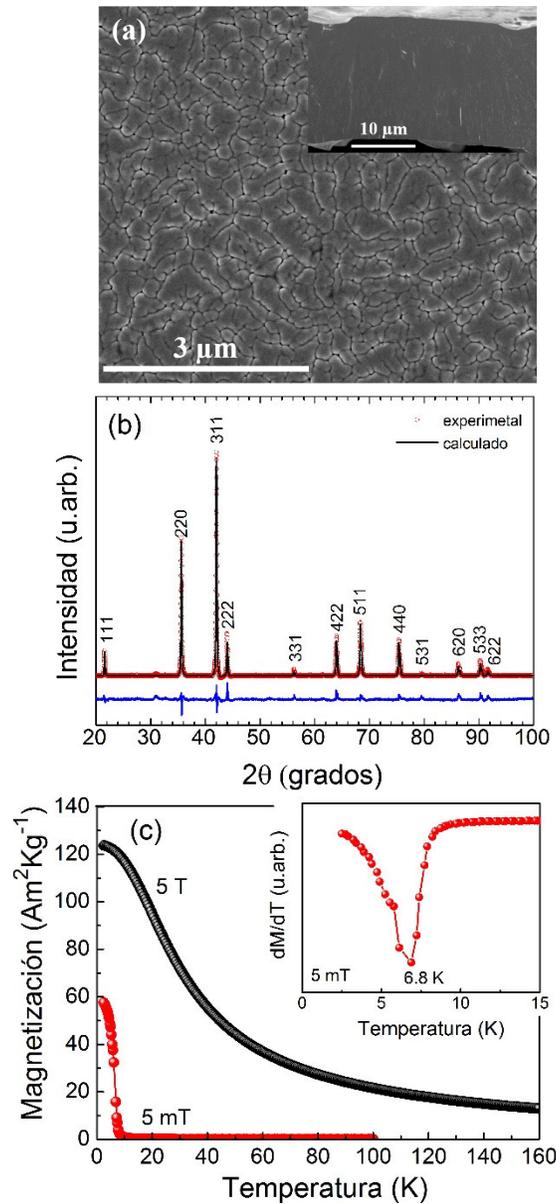


Figura 3.4.4. (a) Micrografía SEM en la que se muestran características microestructurales que presentan las cintas recién solidificadas de la aleación ErNi_2 . **Figura insertada:** sección transversal. (b) Ajuste Le Bail del patrón de difracción de rayos X para una muestra finamente pulverizada de las cintas. Puntos rojos: datos experimentales; línea negra: patrón calculado. La línea inferior representa la diferencia entre el patrón obtenido experimentalmente y el calculado. (c) Curvas de magnetización en función de la temperatura medidas a 5 mT en régimen de enfriamiento y a 5 T en régimen de calentamiento para las cintas recién fundidas del compuesto intermetálico ErNi_2 . **Figura insertada:** curva dM/dT vs T a 5 mT.

Las curvas de magnetización en función de la temperatura medidas para un campo magnético constante de 5 mT durante el enfriamiento, así como a 5 T durante el calentamiento y enfriamiento se muestran en la [figura 3.4.4\(c\)](#). La figura insertada muestra la curva dM/dT en función de la temperatura a 5 mT a partir de la cual se estimó la temperatura de Curie T_C , que fue de 6.8 K y que, según se muestra en la [tabla 3.4.3](#), se corresponde con lo reportado en la literatura por otros autores para muestras policristalinas en bulto. Además de los parámetros estructurales, la tabla recoge la T_C y M_S de las cintas del compuesto intermetálico ErNi_2 y su comparación con lo reportado en la literatura para aleaciones policristalinas en bulto.

Tabla 3.4.3 Parámetros estructurales y magnéticos de las cintas del compuesto intermetálico ErNi_2 comparados con los reportados en la literatura para muestras policristalinas en bulto.

Aleacion	a (Å)	T_C (K)	M_S^{5T} ($\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$)
ErNi₂ cintas	$7.126 \pm 0.001 \text{ \AA}^a$	6.8 ± 0.5^a	124 at 2.0 K ^a
ErNi₂ bulto	$7.123^b, 7.1249^c, 7.126^d$	$7^e, 6.7^b, 6.5^d, 6.5^f$	134 at 4.2 K ^g

^a Presente trabajo

^b R. Li, M. Ogawa and T. Hashimoto, *Cryogenics*, **30**, 521 (1990).

^c O. Myakush, yu. Verbovytsky, and B. Kotur, *J. Phys: conf. series* **79**, 012018(2007).

^d Tao Jin, Conghang Li, Ke Tang and Lixin Chen, *Mater. Trans.* **54**, 363 (2013).

^e D. Gignoux and F. Givord, *J. Magn. Magn. Mater.* **31**, 217 (1983).

^f J.J. Melero, R. Burriel, and M.R. Ibarra, *J. Magn. Magn. Mater.* **140**, 841 (1995).

^g M.J. Voiron, *C.R. Acad. Sc. Paris* **274**, 589 (1972.).

Mediciones de magnetización y calor específico (c_p) fueron usadas para estudiar el efecto magnetocalórico como función de la temperatura y campo magnético. La [figura 3.4.5\(a\)](#) muestra las isothermas de magnetización en un rango de temperatura que va desde 2 K a 30 K, el incremento de temperatura entre una isoterma y la subsiguiente fue de 0.5 K. Como es de esperar, la forma de las curvas $M(\mu_0H)$ por

debajo de la temperatura de Curie (T_C), es la típica de un material ferromagnético; por encima de dicha temperatura, las isothermas tienden paulatinamente a la linealidad con el aumento de la temperatura debido a la transición al estado paramagnético.

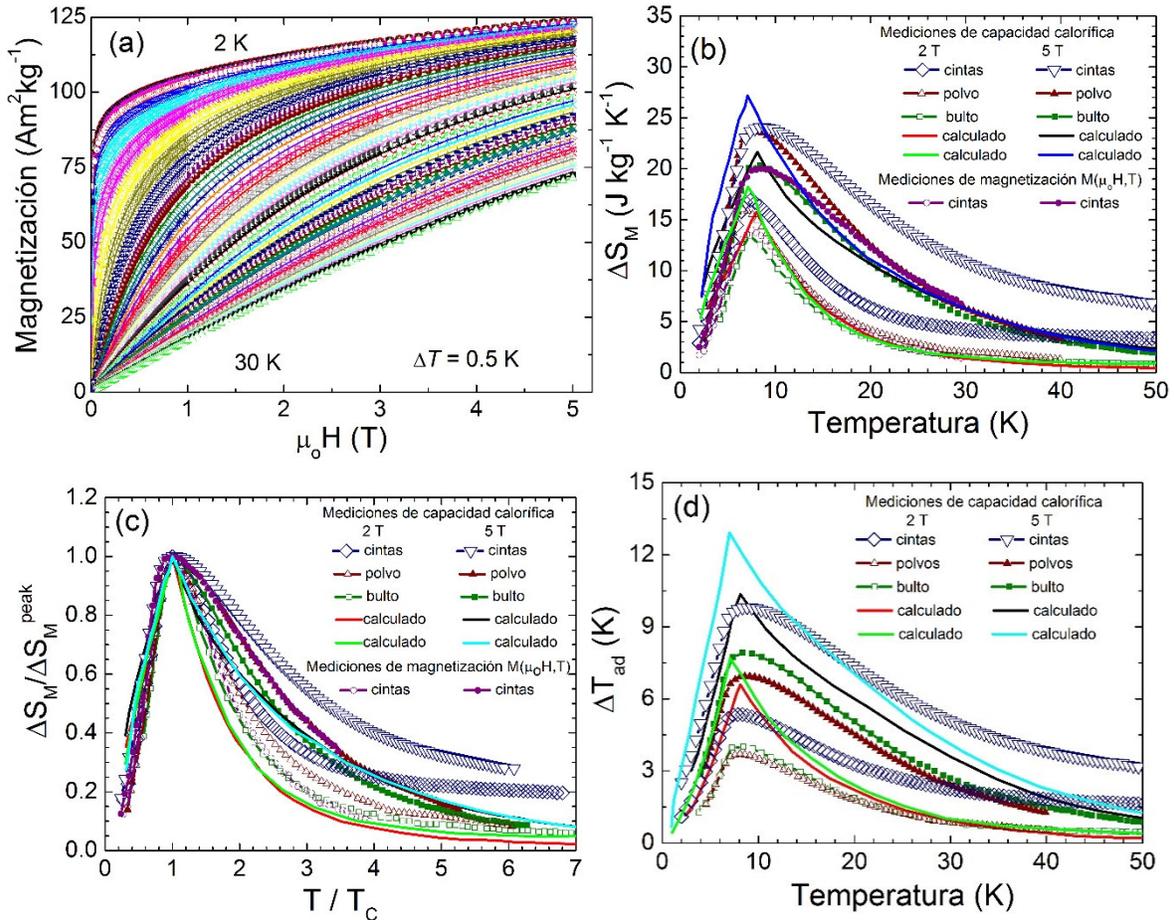


Figura 3.4.5. (a) Isothermas de magnetización medidas entre 2 K y 30 K hasta un valor de campo magnético máximo $\mu_0 H_{\max} = 5$ T para las cintas recién solidificadas del compuesto intermetálico ErNi₂. El campo magnético fue aplicado según la dirección longitudinal de la cinta. (c) curvas $\Delta S_M(T)/\Delta S_M^{\text{peak}}$ en función de T/T_C . Curvas $\Delta S_M(T)$ (b) y $\Delta T_{\text{ad}}(T)$ (d) a $\mu_0 \Delta H = 2$ and 5 T para cintas y cintas pulverizadas comparadas con los datos experimentales y calculados reportados en la literatura para muestras policristalinas en bulto.

Las [figuras 3.4.5 \(b\) y \(d\)](#) muestran las curvas $\Delta S_M(T)$ y $\Delta T_{ad}(T)$ para 2 T y 5 T, mientras que las curvas normalizadas $\Delta S_M(T)/\Delta S_M^{\text{peak}}$ en función de T/T_C se muestran en la [figura 3.4.5\(c\)](#).

En la [Tabla 3.4.4](#) se resumen y se comparan las propiedades magnetocalóricas de las cintas sintetizadas con las obtenidas en la literatura por otros autores en muestras policristalinas en bulto.

Tabla 3.4.4. ΔT_{ad}^{peak} , $|\Delta S_M^{peak}|$, $RC-1$, $RC-2$ y $RC-3$ y δT_{FWHM} , para las cintas de $ErNi_2$ obtenidas en el presente trabajo. Los resultados son comparados con los datos experimentales y calculados reportados por otros autores en la literatura para aleaciones policristalinas en bulto.

Metodo	$M(\mu_0H, T)$										Mediciones de capacidad calorífica									
	cintas		cintas		cintas		cintas		cintas pulverizadas		bulto ²		calculado ²		calculado ³					
$\mu_0\Delta H$ (T)	2	5	2	5	2	5	2	5	2	5	2	5	2	5	2	5				
ΔT_{ad}^{peak} (K)	-	-	5.4	9.8	3.7	6.9	4.0 ^a	7.9 ^a	6.6 ^a	10.4 ^a	7.7 ^a	12.9 ^a	10.4 ^a	7.7 ^a	12.9 ^a	10.4 ^a				
$ \Delta S_M^{peak} $ (Jkg ⁻¹ K ⁻¹)	14.1	20.0	16.9	24.1	16.1	23.6	13.5 ^a	20.3 ^a	15.8 ^a	21.6 ^a	18.2 ^a	27.2 ^a	15.8 ^a	21.6 ^a	18.2 ^a	27.2 ^a				
$RC-1$ (Jkg ⁻¹)	146	382	205	558	155	391	120 ^a	330 ^a	152 ^a	359 ^a	160 ^a	373 ^a	152 ^a	359 ^a	160 ^a	373 ^a				
$RC-2$ (Jkg ⁻¹)	113	299	157	430	119	306	91 ^a	257 ^a	112 ^a	259 ^a	118 ^a	273 ^a	112 ^a	259 ^a	118 ^a	273 ^a				
δT_{FWHM} (K)	10.5	19.1	12.1	23.2	9.6	16.5	8.9 ^a	16.2 ^a	9.6 ^a	16.6 ^a	8.8 ^a	13.7 ^a	9.6 ^a	16.6 ^a	8.8 ^a	13.7 ^a				
T_{hot} (K)	14.7	23.5	16.3	27.3	13.7	20.8	13.6 ^a	20.9 ^a	13.4 ^a	19.7 ^a	12.2 ^a	16.8 ^a	13.4 ^a	19.7 ^a	12.2 ^a	16.8 ^a				
T_{cold} (K)	4.3	4.4	4.2	4.1	4.1	4.3	4.7 ^a	4.7 ^a	3.8 ^a	3.1 ^a	3.4 ^a	3.1 ^a	4.7 ^a	3.8 ^a	3.1 ^a	3.4 ^a				
$RC-3$ (Jkg ⁻¹)	74	191	-	-	78	196	61 ^a	165 ^a	78 ^a	185 ^a	80 ^a	195 ^a	61 ^a	165 ^a	78 ^a	185 ^a				
δT^{RC-3} (K)	10.1	18.0	-	-	10.9	16.1	10.2 ^a	16.1 ^a	11.5 ^a	21.4 ^a	9.5 ^a	19.8 ^a	11.5 ^a	21.4 ^a	9.5 ^a	19.8 ^a				
T_{hot}^{RC-3} (K) ^b	14.5	22.5	-	-	14.7	20.4	14.6 ^a	20.8 ^a	14.6 ^a	23.9 ^a	12.6 ^a	22.4 ^a	14.6 ^a	20.8 ^a	14.6 ^a	23.9 ^a				
T_{cold}^{RC-3} (K) ^b	4.4	4.5	-	-	3.8	4.3	4.4 ^a	4.7 ^a	3.1 ^a	2.5 ^a	3.1 ^a	2.6 ^a	4.4 ^a	4.7 ^a	3.1 ^a	2.6 ^a				

^a valor estimado de las curvas reportadas.

^b related to RC-3.

²P.J. von Ranke, E.P. Nóbrega, I.G. de Oliveira, A.M. Gomes, R.S. Sarthour, Phys. Rev. B 63, 184406 (2001).

³E.J.R. Plaza, V.S.R. de Sousa, M.S. Reis, P.J. von Ranke, J. Alloys. Compd. 505, 357 (2010)

Debe notarse que, al igual que en el caso del DyNi₂ y HoNi₂, las cintas de ErNi₂ muestran valores de $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$ y $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{peak}}$ mayores que los reportados para muestras policristalinas en bulto [45, 46]. En esos dos casos, se mostró que este resultado se debe a una combinación de los efectos de textura en las cintas y el comportamiento anisotrópico de la magnetización lo que da como resultado una respuesta magnetocalórica anisotrópica. Con el objetivo de confirmarlo, se hicieron también mediciones de magnetización hasta un valor de campo magnético máximo de $\mu_0 H_{\text{max}} = 6$ T en cintas pulverizadas para una muestra con geometría cilíndrica, para poder hacer la corrección debido al campo desmagnetizante. La figura 3.4.6.(a) compara las curvas de magnetización a 2 K normalizadas al valor máximo de magnetización a 5 T y no normalizadas para las cintas y cintas pulverizadas. Nótese que, al igual que en otros casos, la isoterma que corresponde a las cintas muestra una rápida aproximación a la saturación lo que debe reflejarse en un aumento de variación de entropía magnética para una variación de campo magnético menor. Por lo tanto, en este caso el proceso de solidificación ultrarrápida favorece el crecimiento de granos con sus planos (111) o (110) orientados según la dirección de crecimiento de la cinta lo que se refleja en el aumento del efecto magnetocalórico con respecto a aleaciones policristalinas en bulto, donde se presume que los granos poseen sus ejes cristalinicos notables siguiendo una distribución aleatoria en el espacio. En la figura 3.4.6 (b) se comparan los patrones de difracción normalizados para las cintas y las cintas finamente pulverizadas, los cuales indican la existencia de textura cristalográfica. En concreto, el plano (111) se encuentra con cierta orientación preferencial paralelo a la dirección longitudinal de formación de la cinta.

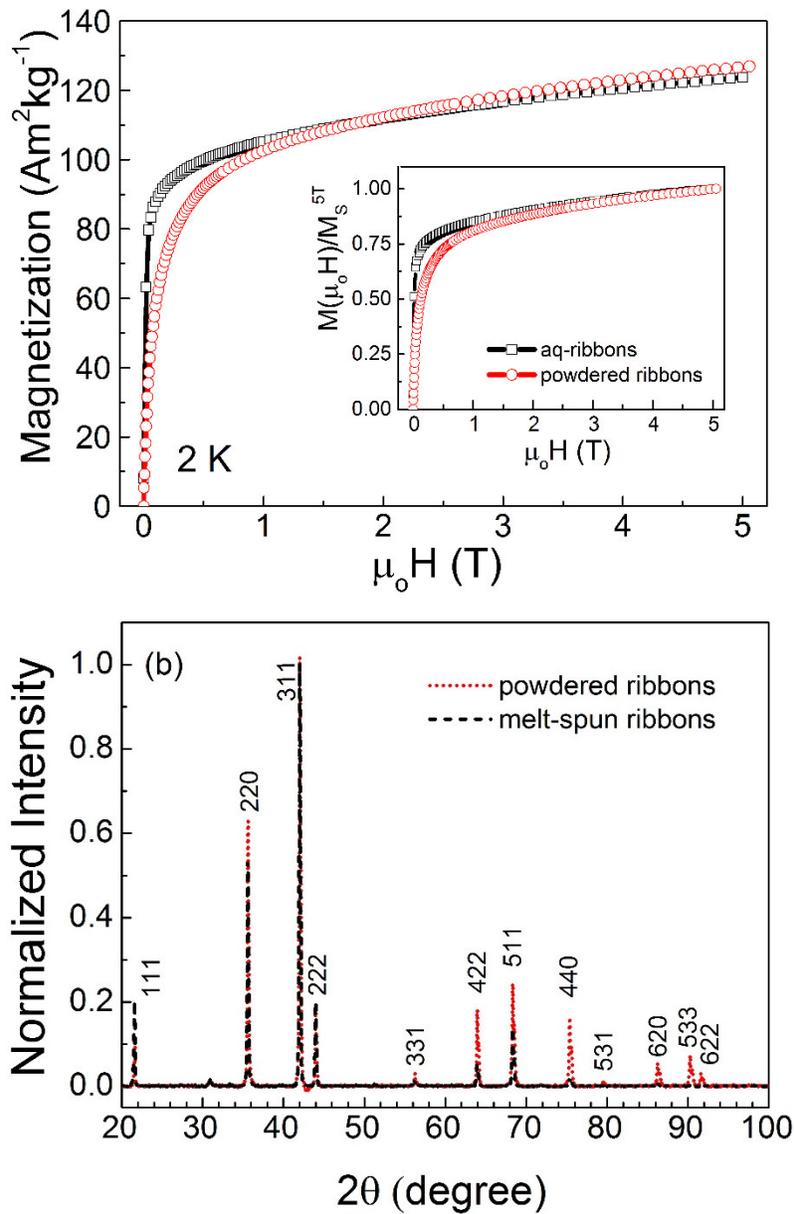


Figura 3.4.6. (a) Isotermas de magnetización a 2 K normalizadas para las cintas y cintas pulverizadas del compuesto intermetálico ErNi_2 . Las cintas pulverizadas quedaron en forma cilíndrica y a las isotermas medidas se les hizo la corrección debida al campo desmagnetizante. (b) Patrón de difracción de rayos X para las cintas y cintas pulverizadas del compuesto intermetálico ErNi_2 en forma de cinta y en forma de polvo.

3.5 Referencias del capítulo.

- [1] Binary rare earth Laves phases (an overview), K. A. Gschneidner, Jr. and V. K. Pecharsky, Z. Kristallogr. **221**, 375 (2006).
- [2] Structure and stability of Laves phases. Part I. Critical assessment of factors controlling Laves phase stability, F. Stein, M. Palm, G. Sauthoff, Intermetallics **12**, 713 (2004).
- [3] Zur Kristallchemie der intermetallischen AB₂-Verbindungen (Laves-Phasen) Gustav E. R. Schulze, Z. f Elektrochem. **45**, 849 (1939).
- [4] Intermetallic compound crystal structures, J.B. Friauf. J. Amer. Chem Soc. **49** 3107 (1927).
- [5] The crystal structure of magnesium di-zincide, J.B. Friauf, Phys Rev. **29**, 34 (1927).
- [6] Structure-Bonding Relationships in the Laves Phases, Roy L. Johnston and Z. Roald Hoffmann, Anorg. Allg. Chem. **616**, 105 (1992).
- [7] Intermetallic compounds of rare-earth and 3d transition metals, K.H.J. Buschow, Rep. Prog. Phys. **40**, 1179 (1977).
- [8] Hydrogenation properties of alloys based on ErNi₂ binary compound, O. Myakush, yu. Verbovytsky, B. Kotur, J. Phys: Conf. Series **79**, 012018(2007).
- [9] Hydrogenation induced change in structures, magnetic properties and specific heats of magnetic regenerative material ErNi and ErNi₂, Tao Jin, Conghang Li, Ke Tang and Lixin Chen, Mater. Trans. **54**, 363 (2013).
- [10] Magnetic interactions in Laves phases. Heat capacity of PrNi₂, GdNi₂ and ErNi₂, J.J. Melero, R. Burriel, M.R. Ibarra, J. Magn. Magn. Mater. **140**, 841 (1995).

- [11] Quadrupolar Interactions in ErNi_2 , D. Gignoux and F. Givord, J. Magn. Magn. Mater., **31**, 217 (1983).
- [12] Low temperature magnetocaloric properties of HoNi_2 , A. M. Gomes, I. S. Oliveira, and A. P. Guimaraes, A. L. Lima, P. J. von Ranke, J. Appl. Phys. **93**, 6939 (2003).
- [13] Anomalous magnetocaloric effect and magnetoresistance in $\text{Ho}(\text{Ni}, \text{Fe})_2$ compounds, Niraj K. Singh, S. Agarwal, and K. G. Suresh, R, Nirmala, A.K. Nigam, and S. K. Malik, Phys. Rev. B. **72**, 014452 (2005).
- [14] Magnetic excitations in HoNi_2 , A. Castets, D. Gignoux, B. Hennion and R. M. Nicklow J. Appl. Phys. **53** 1979 (1982).
- [15] Magnetic Characteristics of Laves Phases Containing Lanthanide Metals Combined with Nickel, E. A. Skrabek and W. E. Wallace, J. Appl. Phys. **34**, 1356 (1963).
- [16] Rare earth intermetallic compounds, O. D. McMasters and K. A. Gschneidner, Nucl. Metall. **10**, 93 (1964).
- [17] Magnetic Studies on TbNi_2 and DyNi_2 , H. Oesterreicher, J. Stanley, and R. Pitts, Phys. Status Solidi A **12**, K65 (1972).
- [18] Mössbauer study of hydrogen absorption in Dy, DyMn_2 , DyFe_2 , DyCo_2 , and DyNi_2 , R. L. Cohen, K. W. West, F. Oliver, and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. B **21**, 941 (1980).
- [19] Structure determination of $\text{Y}_{0.95}\text{Ni}_2$ by X ray powder diffraction, M. Latroche, V. Paul-Boncour, A. Percheron-Guegan, J.C. Achard, J. Less-Common Met. **161**, L27 (1990).
- [20] M. Latroche, V. Paul- Boncour and A. Percheron- Guegan, Z. Phys. Chem. **179**, 261 (1993).

- [21] Role of Fe substitution on the anomalous magnetocaloric and magnetoresistance behaviour in $Tb(Ni_{1-x}Fe_x)_2$ compounds, Niraj K Singh, K G Suresh, D. S. Rana, A. K. Nigam and S K Malik, J. Phys.: Condens. Matter **18**, 10775, (2006).
- [22] A comparative study of the magnetocaloric effect in RNi_2 ($R= Nd, Gd, Tb$) intermetallic compounds, E. J. R. Plaza, V. S. R. de Sousa, P. J. von Ranke, A. M. Gomes, D. L. Rocco, J. V. Leitão, and M. S. Reis, J. Appl. Phys. **105**, 013903 (2009).
- [23] Magnetic properties of a $DyNi_2$ single crystal, D. Gignoux and F. Givord, Solid State Commun. **21**, 499 (1977).
- [24] Large magnetocaloric effect in melt-spun $LaFe_{13-x}Si_x$, O. Gutfleisch, A. Yan, K.-H. Müller, and L. Schultz, J. Appl. Phys. **97**, 10M305 (2005).
- [25] Investigation of the Magnetic Structure of $ErMn_2$, $TmMn_2$, $TbNi_2$ by Neutron Diffraction, G. P. Felcher, L. M. Corliss, and J. M. Hastings, J. Appl. Phys. **36**, 1001 (1965).
- [26] New magnetic phenomena in $TbNi_2$, E. Gratz, E. Goremychkind, M. Latroche, G. Hilscher, M. Rotterdag, H. Müller, A. Lindbaumdag, H. Michor, V. Paul-Boncour and T. Fernandez-Diaz, J. Phys. Condens. Matter **11**, 7893 (1999).
- [27] Spin-reorientation transitions in rare-earth magnets, K. P. Belov, A. K. Zvezdin, A. M. Kadomtseva, and R. Z. Levitin, Sov. Phys. Usp. **19**, 574 (1976).
- [28] Influence of the crystalline electrical field on the magnetocaloric effect of $DyAl_2$, $ErAl_2$, and $DyNi_2$, P. J. von Ranke, V. K. Pecharsky, and K. A. Gschneidner, J. Phys. Rev. B **58**, 12110 (1998).
- [29] Magnetic properties of single crystals of GdC_2 , $HoNi_2$, and $HoCo_2$, D. Gignoux, F. Givord, and R. Lemaire, Phys. Rev. B, **12**, 3878 (1975).

- [30] Magnetic intermetallic compounds for cryogenic regenerator, R. Li, M. Ogawa, T. Hashimoto, *Cryogenics* **30**, 521 (1990).
- [31] The low temperature properties of $(Dy_{1-x}Er_x)Ni_2$ alloys, M. Gailloux, MS thesis, Ames Laboratory, Iowa State University, Iowa, USA (1994).
- [32] Recent developments in magnetocaloric materials, K.A. Gschneidner Jr, V.K. Pecharsky, and A.O. Tsokol, *Rep. Prog. Phys.* **68**, 1479 (2005).
- [33] Theoretical aspects of the magnetocaloric effect, N.A. de Oliveira and P.J. von Ranke, *Phys. Rep.*, **89**, 489 (2010).
- [34] Magnetic entropy change in $RCoAl$ ($R = Gd, Tb, Dy, \text{ and } Ho$) compounds: candidate materials for providing magnetic refrigeration in the temperature range 10 K to 100 K, X.X. Zhang, F.W. Wang, and G.H. Wen, *J. Phys. Condens. Matter* **13**, L747 (2001).
- [35] General analysis of magnetic refrigeration and its optimization using a new concept: maximization of refrigerant capacity, M.E Wood and W.H Potter, *Cryogenics* **25**, 667(1985).
- [36] Investigations on magnetic refrigeration: application to RNi_2 ($R = Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, \text{ and } Er$), P. J. von Ranke, D. F. Grangeia, A. Caldas, and N. A. de Oliveira, *J. Appl. Phys.* **93**, 4055 (2003).
- [37] Low field giant magnetocaloric effect in $RNiBC$ ($R = Er \text{ and } Gd$) and enhanced refrigerant capacity in its composite materials, L. Li, M. Kadonaga, D. Huo, Z. Qian, and T. Namiki, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 122401 (2012).
- [38] The magnetocaloric effect and its applications, A. M Tishin, Y.I Spichkin ISBN: 0750309229 (2003).
- [39] Optimization of the refrigerant capacity in multiphase magnetocaloric materials

R. Caballero-Flores, V. Franco, A. Conde, K. E. Kipling, and M. A. Willard, Appl. Phys. Lett. **98**, 102505 (2011).

[40] Enhanced refrigerant capacity and magnetic entropy flattening using a two-amorphous FeZrB (Cu) composite, P. Alvarez, J. L. Sánchez Llamazares, P. Gorria, and J. A. Blanco, Appl. Phys. Lett. **99**, 232501 (2011).

[41] The magnetocaloric effect and magnetic refrigeration near room temperature: materials and models, V. Franco, J. S. Blazquez, B. Ingale, and A. Conde, Annu. Rev. Mater. Res. **42**, 305 (2012).

[42] Searching the conditions for a table-like shape of the magnetic entropy in magneto-caloric materials P. Alvarez, P. Gorria, J. L. Sánchez Llamazares, and J. A. Blanco, J. Alloys Compd., **98**, 568 (2013).

[43] $(\text{Dy}_{0.5}\text{Er}_{0.5})\text{Al}_2$: A large magnetocaloric effect material for low-temperature magnetic refrigeration, K. A. Gschneidner, Jr., H. Takeya, J. O. Moorman, and V. K. Pecharsky, Appl. Phys. Lett. **64**, 253 (1994).

[44] Influence of magnetic fluctuations in the magnetocaloric effect on rare-earth intermetallic compounds, P. Alvarez, P. Gorria, and J. A. Blanco, Phys. Rev. B **84**, 024412 (2011).

[45] A comparative study of the magnetocaloric effect in RNi_2 (R= Dy, Ho, Er) intermetallic compounds, E.J.R. Plaza, V.S.R. de Sousa, M.S. Reisc, P.J. von Ranke, J. Alloys Compd. **505**, 357 (2010).

[46] Influence of the crystalline electrical field on the magnetocaloric effect. P.J. von Ranke, E.P. Nóbrega, I.G. de Oliveira, A.M. Gomes, R.S. Sarthour, Phys. Rev. B **63**, 184406 (2001).

- [47] Specific Heat and entropy of RNi_2 (R: Rare earth heavy metals) in magnetic field. A. Tomokiyo, H. Yayama, H. Wakabayashi, T. Kuzuhara, T. Hashimoto, M. Sahashi and K. Inomata, *Adv. Cryo. Eng.*, **32**, 295 (1986).
- [48] Thermodynamic study of the formation rare earth-transition metal Laves compounds, S.S. Deodhar, P.J. Ficalora, *High Temp. Sci.* **8**, 185, (1976).
- [49] Heat expansion and magnetostriction of RNi_2 (R= Dy, Ho, Er), A. S. Markosyan, *Fiz. Tverd. Tela* **23**, 1153 (1981).
- [50] V. K. Pecharsky, comunicación privada (2012),
- [51] Simple and approximate expressions of demagnetizing factors of uniformly magnetized rectangular rod and cylinder, M. Sato and Y. Ishii, *J. Appl. Phys.* **66**, 983 (1989).
- [52] Texture-induced enhancement of the magnetocaloric response in melt-spun $DyNi_2$ ribbons, P.J. Ibarra-Gaytan, C.F. Sánchez-Valdes, J.L. Sánchez Llamazares, P. Álvarez-Alonso, P. Gorria, and J.A. Blanco, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 152401 (2013).
- [53] Magnetic entropy change and refrigerant capacity of rapidly solidified $TbNi_2$ alloy ribbons, J.L. Sánchez Llamazares, C.F. Sánchez-Valdes, P.J. Ibarra-Gaytan, P. Álvarez-Alonso, P. Gorria, and J.A. Blanco, *J. Appl. Phys.* **113**, 17A912 (2013).
- [54] Magnetocaloric properties of $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{16}O_3$ and $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{18}O_3$ manganites and their “sandwich”, A.M. Aliev, A.G. Gamzatov, K.I. Kamilov, A.R. Kaul, and N.A. Babushkina, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 172401 (2012).
- [55] J.J. Wang, Z.D. Han, Q. Tao, B. Qian, P. Zhang, and X.F. Jiang, *Phys. B Condens. Matter* **76**, 416 (2013).

- [56] Magnetic properties and magnetocaloric effects in R_3Ni_2 ($R= Ho$ and Er) compounds, Q.Y. Dong, J. Chen, J. Shen, J.R. Sun, and B.G. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 132504 (2011).
- [57] Table-like magnetocaloric effect in the Gd-Co-Al alloys with multi-phase structure, H. Fu, Z. Ma, X.J. Zhang, D.H. Wang, and B.H. Teng, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 072401 (2014).
- [58] Magnetocaloric effects in $Er_{1-x}Tb_xAl_2$ alloys, M. Khan, K. A. Gschneidner, and V. K. Pecharsky, *J. Appl. Phys.* **107**, (2010).
- [59] Large reversible magnetocaloric effect in DyCuAl compound, Q. Y. Dong, B. G. Shen, J. Chen, J. Shen and J. R. Sun, *J. Appl. Phys.* **105**, 113902 (2009).
- [60] Giant reversible magnetocaloric effect in antiferromagnetic $GdCo_2B_2$ compound, L. Li, K. Nishimura, and H. Yamane, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 102509 (2009).
- [61] Large reversible magnetocaloric effect in $TbCoC_2$ in low magnetic field
B. Li, W.J. Hu, X.G. Liu, F. Yang, W. J. Ren, X. G. Zhao, and Z. D. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 242508 (2008).
- [62] Itinerant electron metamagnetism and magnetocaloric effect in RCo_2 -based Laves phase compounds, N. K. Singh, K. G. Suresh, A. K. Nigam, S. K. Malik, A. A. Coelho, and S. Gama, *J. Magn. Mater.* **68**, 317 (2007).
- [63] Magnetocaloric effect in layered $NdMn_2Ge_{0.4}Si_{1.6}$, J. L. Wang, S. J. Campbell, J. M. Cadogan, A. J. Studer, R. Zeng, and S. X. Dou, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 232509 (2011).

CAPÍTULO 4. Propiedades magnetocalóricas de aleaciones RAI_2 obtenidas por solidificación rápida (R= Tb, Dy, Er).

4.1 Introducción y objetivos.

En este capítulo se describen los resultados del estudio realizado sobre las propiedades estructurales, magnéticas y magnetocalóricas de las fases de Laves RAI_2 con R= Tb, Dy, y Er. Como preámbulo, en el epígrafe 4.2.1 se presentan los resultados principales reportados en la literatura sobre las propiedades magnéticas medidas en monocristales de estos tres compuestos. Por su parte, en el epígrafe 4.2.2 se presentan los estudios teóricos y experimentales que aparecen en la literatura sobre sus propiedades magnetocalóricas.

Por último, en el epígrafe 4.3 se presentan los resultados obtenidos sobre las propiedades magnetocalóricas hechas a partir de mediciones de magnetización y capacidad calorífica para cintas recién solidificadas de los 3 compuestos estudiados. Estos se comparan con los resultados teóricos y experimentales reportados por otros autores. Es importante notar que al pie de cada tabla se enumeran las referencias de los datos que se recogen en la misma; sin embargo, ésta numeración no coincide con la de las referencias que se listan al final del capítulo.

4.2 Revisión bibliográfica: estructura, propiedades estructurales, y efecto magnetocalórico de aleaciones RAl_2 (R= Tb, Dy, y Er).

4.2.1 Estructura y propiedades magnéticas.

Los compuestos RAl_2 son fases de Laves que también cristalizan en estructura cúbica FCC tipo $MgCu_2$ (C15; grupo espacial Fd-3m) [1, 2, 4, 5, 7-9, 11-13]. Al igual que en los compuestos RNi_2 , son ferromagnéticos y en estos el Al no posee momento magnético (es no magnético). Por lo tanto, su magnetismo únicamente proviene de los átomos de tierra rara, que suelen ser trivalentes (R^{+3}) y se acoplan ferromagnéticamente [1, 7, 11, 12]; en nuestro caso Tb^{+3} , Dy^{+3} , Er^{+3} . A continuación se describen las propiedades magneto-estructurales más importantes de los tres compuestos estudiados.

Compuesto intermetálico $TbAl_2$. Su temperatura de Curie T_c es de 101 K [1]. Mediciones de magnetización en monocristales y cálculos teóricos a 4.2 K demuestran que las direcciones de fácil y difícil magnetización son la [111] y [100] [3], respectivamente. La figura 4.2.1.1 muestra las curvas de magnetización a 1.5 K, medidas en magnetones de Bohr (μ_B) por fórmula unidad ($\mu_B/TbAl_2$), con respecto al campo aplicado $\mu_0 H$ según las direcciones cristalográficas [100], [110] y [111] para dicho monocristal [3] (obtenido por el método de Bridgman). La magnetización espontánea a campo cero a lo largo de las direcciones [100], [110] y [111] toma valores de $5.18 \mu_B/TbAl_2$, $7.28 \mu_B/TbAl_2$ y $8.9 \mu_B/TbAl_2$, respectivamente [3].

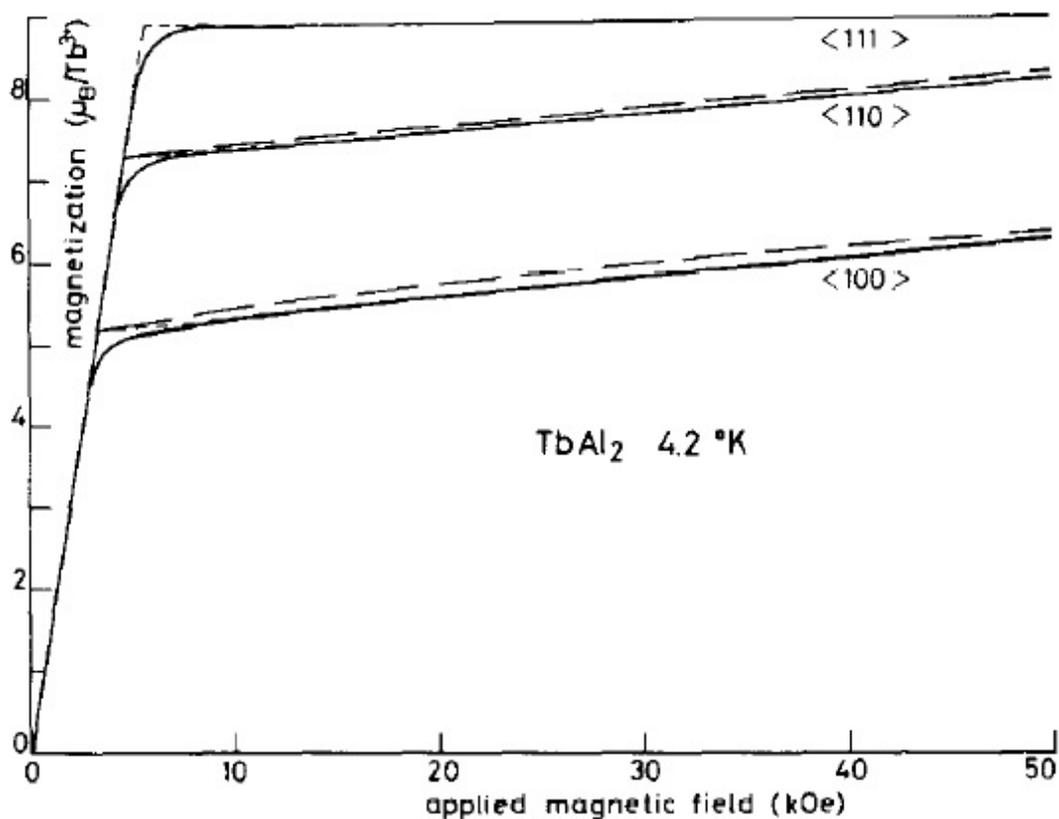


Figura 4.2.1.1 Magnetización a 4.2 K medida en unidades de μ_B/TbAl_2 en función del campo magnético aplicado $\mu_0 H$ (dado en la figura en unidades CGS: kOe) a lo largo de direcciones cristalográficas [100], [110] y [111] para un monocristal del compuesto intermetálico TbAl_2 [3].

Compuesto intermetálico DyAl_2 . La fase de Laves DyAl_2 es ferromagnética por debajo de una temperatura de Curie $T_c = 62 \text{ K}$ [5, 8]. La figura 4.2.1.2 muestra las curvas de magnetización calculadas por von Ranke et al. [5] y su comparación con las obtenidas experimentalmente por Barbara et al. a 4.2 K [10], para un monocristal de DyAl_2 (sintetizado por el método de Bridgman). La misma muestra que la dirección de fácil magnetización es la [100]; sin embargo, al aplicar un campo magnético externo según la dirección [111] se observa un salto que indica el cambio en la dirección de fácil magnetización de [100] a [111] el cual ocurre a un valor de

campo elevado de 5.8 T a una temperatura de 4.2 K. Este salto refleja una discontinuidad brusca que no es más que una transición de fase de primer orden, o reorientación de spín, según la dirección de fácil magnetización [5]. Por otro lado, la magnetización según la dirección [110], que es el eje difícil, alcanza un valor bien inferior al que se obtiene según la dirección fácil. Como es de esperar, este marcado comportamiento anisotrópico de la magnetización da lugar a una fuerte anisotropía en el EMC.

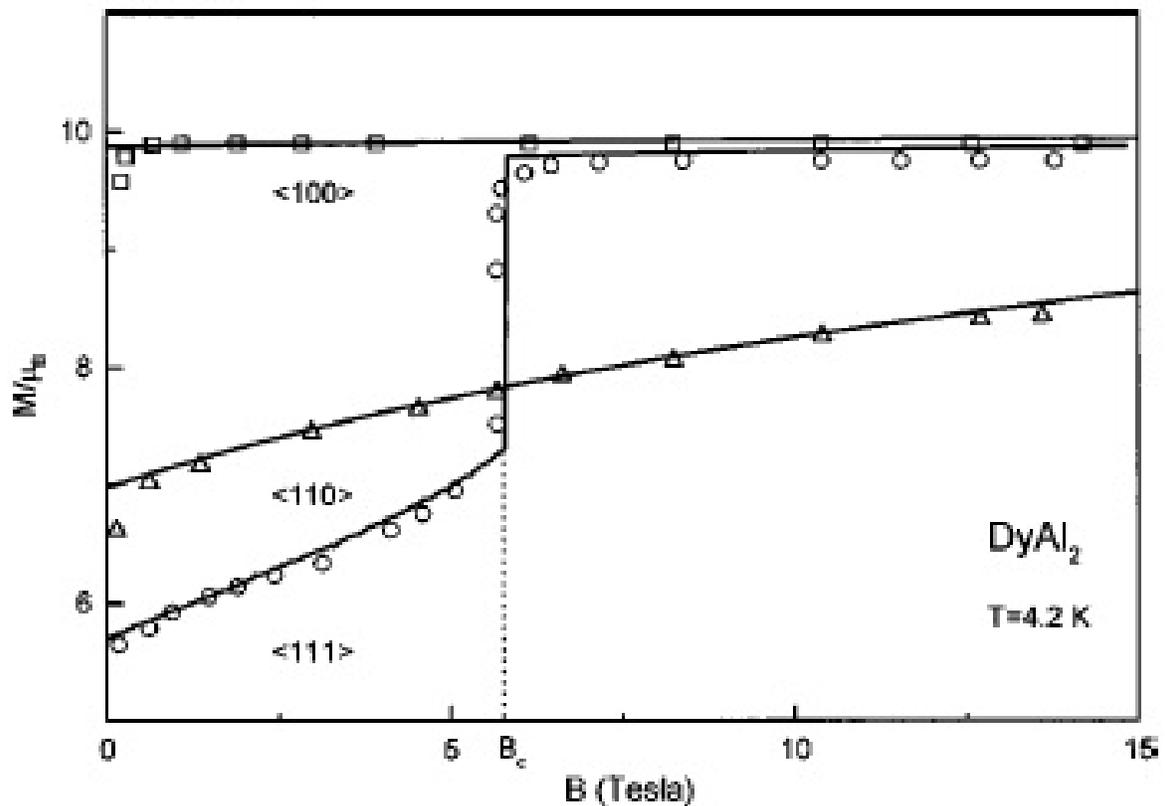


Figura 4.2.1.2 Curvas de magnetización calculadas (línea continua) y obtenidas experimentalmente (cuadros, triángulos y círculos huecos) a 4.2 K medidas en unidades de $\mu_B/DyAl_2$ en función del campo $\mu_0 H$ aplicado a lo largo de direcciones cristalográficas [100], [110] y [111] para un monocristal del compuesto intermetálico $DyAl_2$ [5, 10].

Compuesto intermetálico ErAl₂. Su temperatura de Curie T_C es de 14 K [11-13]. Mediciones de magnetización en monocristales de ErAl₂ a 4.2 K y 8.4 K demuestran que las direcciones [111] y [100] son de fácil y difícil magnetización, respectivamente [14]. En la figura 4.2.1.3 se muestra la curva de magnetización, en magnetones de Bohr por fórmula unidad (μ_B/ErAl_2), con respecto al campo aplicado $\mu_0 H$ según las direcciones cristalográficas [100], [110] y [111] para dicho monocristal [14]. La magnetización espontánea a campo cero a lo largo de la dirección [111] es de 7.8 μ_B/ErNi_2 [14] (El monocristal fue sintetizado por el método de Bridgman).

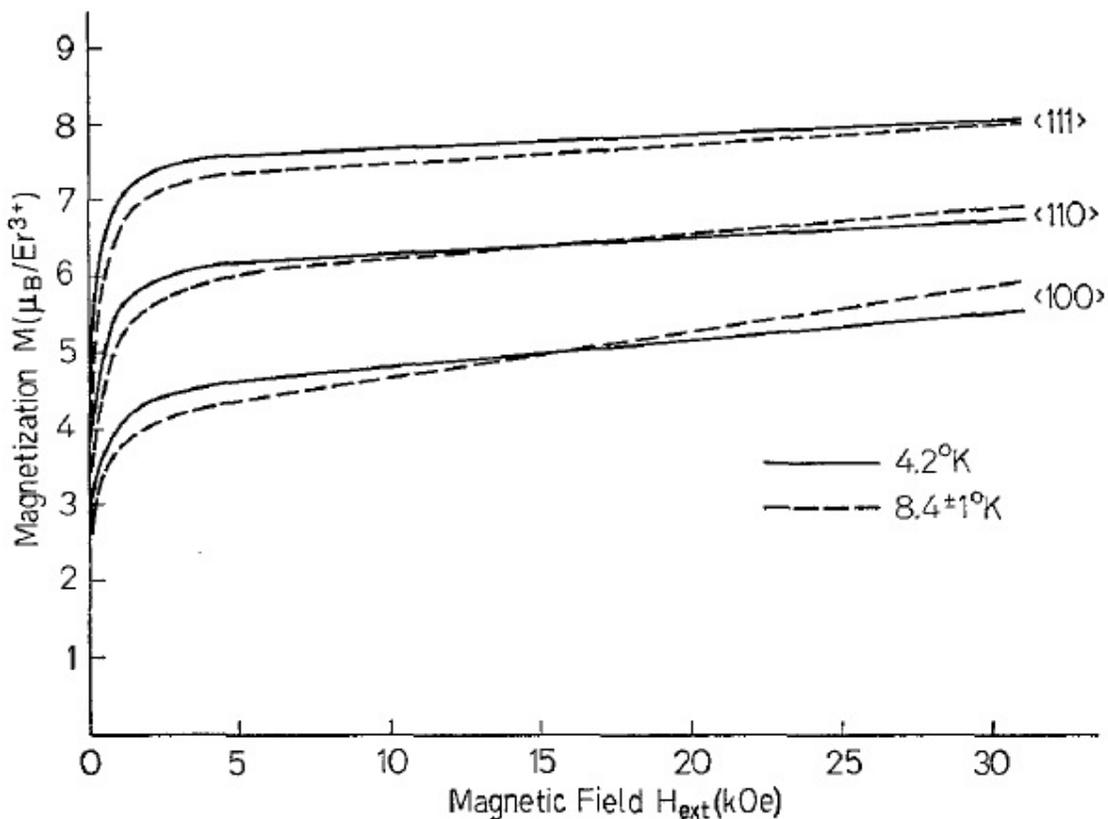


Figura 4.2.1.3 Magnetización a 4.2 K (líneas continuas) y a 8.4 K (líneas punteadas) medida en unidades de μ_B/ErAl_2 en función del campo magnético aplicado $\mu_0 H$ (dado en la figura en unidades CGS: kOe) a lo largo de direcciones cristalográficas [100], [110] y [111] para un monocristal del compuesto intermetálico ErAl₂ [14].

4.2.2 Efecto magnetocalórico.

Hasta ahora, los materiales magnetocalóricos con elevados valores de $|\Delta S^{\text{peak}}|$ y $|\Delta T_{\text{ad}}^{\text{peak}}|$ han sido extensamente estudiados teórica y experimentalmente. Esto incluye las fases de Laves RAI_2 [15]. En particular, dado su elevado efecto magnetocalórico, los compuestos intermetálicos RAI_2 con $R = Tb, Dy, Er$, han sido propuestos como componentes para el diseño de compósitos magnetocalóricos para la refrigeración a baja temperatura [20]. Como ya sabemos, en este caso es conveniente utilizar un ciclo de refrigeración tipo Ericsson [20], para el cual lo más conveniente es que la curva de variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)$ tenga la forma de meseta (es decir sea constante en el rango de temperatura de trabajo), o tipo “table like” [18, 21, 22], ya que se consigue una mayor eficiencia [15]. Fabricando materiales magnetocalóricos basados en compósitos formados por al menos dos compuestos se puede mejorar considerablemente la capacidad de refrigeración RC [38-41]. Desde el punto de vista aplicado, el propósito principal es la licuefacción de gases [23-26], tales como hidrógeno y nitrógeno [27]. Esto es lo que ha motivado muchas investigaciones sobre las propiedades magnetocalóricas de varias familias de compuestos basados en tierras raras RT ($R =$ tierra rara, $T =$ metal de transición) y, en particular, de las fases de Laves RX_2 con $X = Ni, Al$ [16, 17-19].

Las curvas de variación de entropía magnética y temperatura adiabática en los compuestos RAI_2 se han calculado en base a un modelo teórico que considera las interacciones de intercambio y el campo cristalino [6, 16, 18, 21]. Los cálculos

predicen elevados valores de $|\Delta S^{\text{peak}}|$ y $|\Delta T_{\text{ad}}^{\text{peak}}|$ para variaciones de campo magnético $\mu_0\Delta H$ de 2 y 5 T. A continuación describimos estos resultados, y su comparación con las determinaciones que se han hecho experimentalmente para las curvas $\Delta S_{\text{M}}(T)$ y $\Delta T_{\text{ad}}(T)$. Estos últimos corresponden siempre a muestras en bulto obtenidas por técnicas convencionales de fundición³ seguidas de tratamientos térmicos de homogeneización prolongados.

Compuesto intermetálico TbAl₂. El estudio teórico de von Ranke et al. [21] es lo último que hasta el momento se ha reportado sobre las propiedades magnetocalóricas en este compuesto. En este se determina la curva $\Delta S_{\text{M}}(T)$ según la dirección [111], de fácil magnetización, para 5 T; el resultado se muestra en la [figura 4.2. 2.1\(a\)](#). Por otra parte, en el estudio experimental de Wang et al. [28] se reporta la curva $\Delta S_{\text{M}}(T)$ que se obtiene a partir de mediciones de magnetización para 2 y 5 T; las mismas se muestran en la [figura 4.2.2.1\(b\)](#). Además de esto, Blazkoba et al. reportan la curva de variación de temperatura adiabática $\Delta T_{\text{ad}}(T)$ para 5 T obtenida de manera indirecta a partir de mediciones de calor específico, la misma se muestra en la [figura 4.2.2.1\(c\)](#) [29].

³ Fundición por arco eléctrico o inducción en atmósfera controlada.

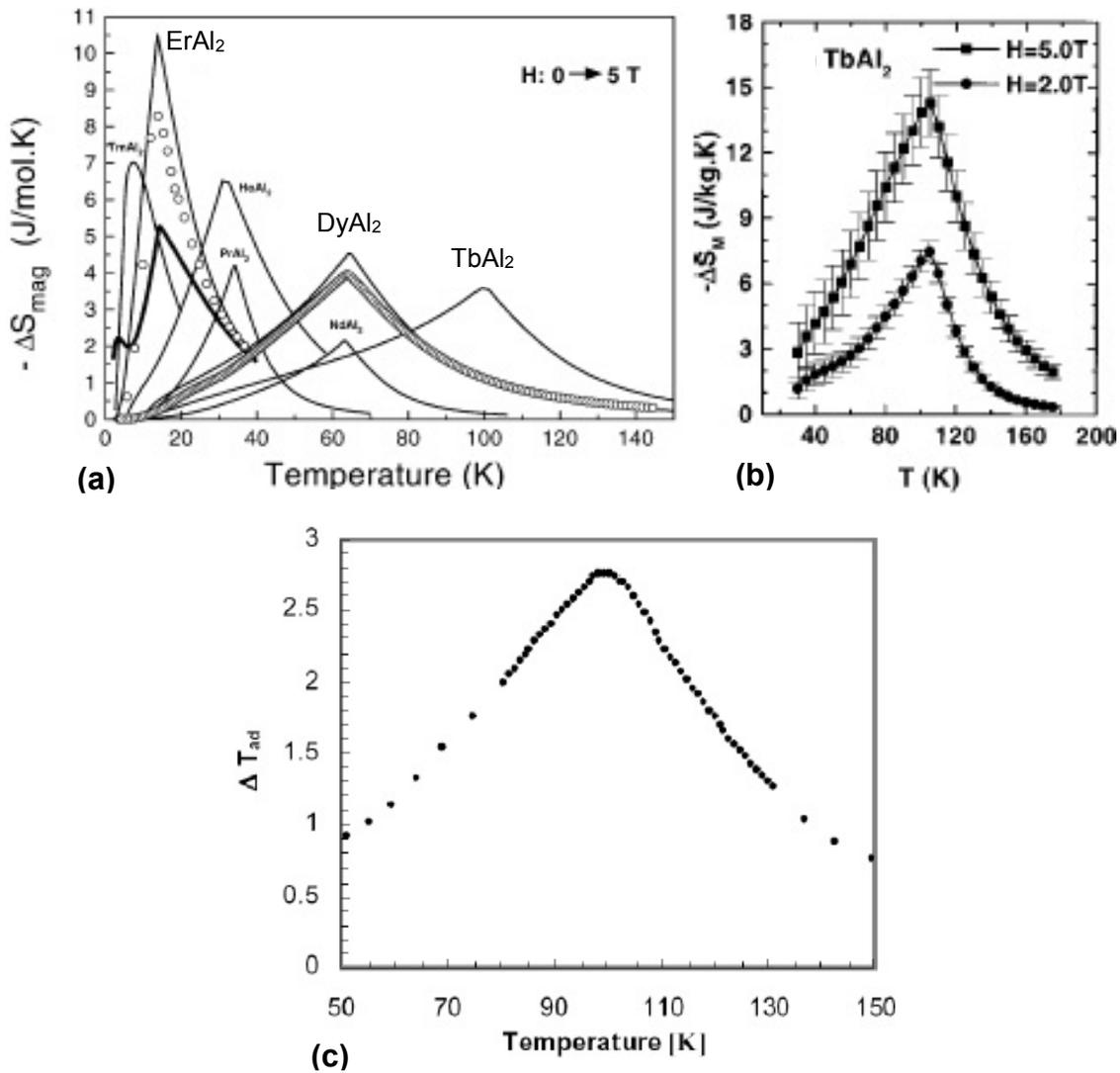


Figura 4.2.2.1. (a) Curva $\Delta S_M(T)$ calculada teóricamente para una variación de campo magnético de $\mu_0\Delta H = 5 \text{ T}$ para el compuesto intermetálico TbAl_2 (la misma aparece junto con la de los compuestos DyAl_2 y ErAl_2 , entre otros) [21]. (b) Curvas $\Delta S_M(T)$ obtenidas a partir de mediciones de magnetización para $\mu_0\Delta H = 2$ y 5 T [28]. (c) Curvas de variación de temperatura adiabática $\Delta T_{\text{ad}}(T)$ obtenidas a partir de mediciones de calor específico para $\mu_0\Delta H = 5 \text{ T}$ [29].

Compuesto intermetálico DyAl₂. Los estudios teóricos y experimentales fueron realizados por Lima et al. en monocristales de DyAl₂ [30] (los monocristales fueron preparados por el método de Bridgman).

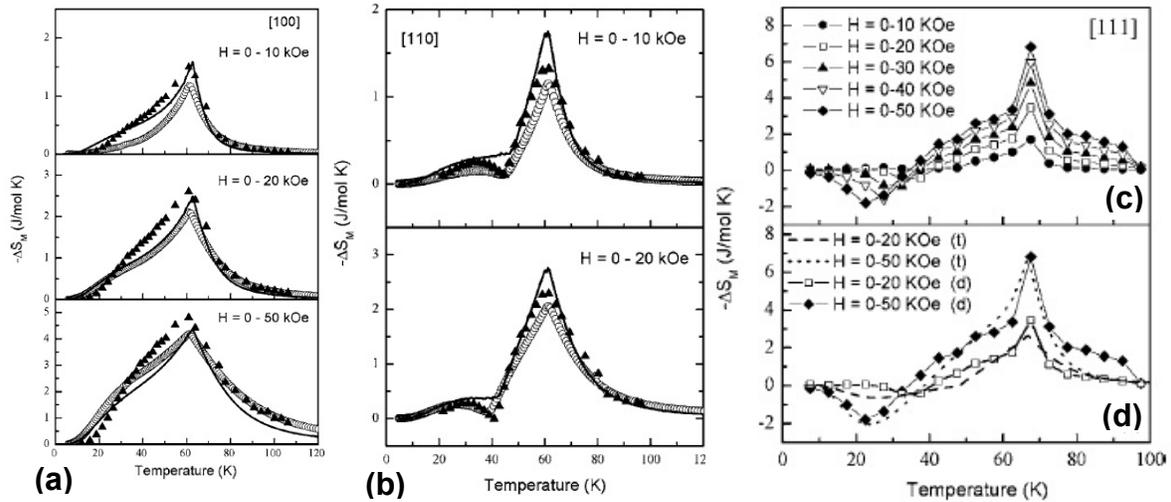


Figura 4.2.2.2. (a) Curvas $\Delta S_M(T)$ obtenidas a partir de datos calculados (línea continua), mediciones de magnetización (triángulos rellenos) y mediciones de calor específico (círculos huecos) según la dirección [100] para una variación de campo magnético de $\mu_0\Delta H = 1, 2$ y 5 T para un monocristal de DyAl₂. (b) Comparación de las curvas $\Delta S_M(T)$ obtenidas a partir de datos calculados (línea continua), mediciones de magnetización (triángulos rellenos) y mediciones de calor específico (círculos huecos) según la dirección [110] para una variación de campo magnético de $\mu_0\Delta H = 1$ y 2 T para un monocristal de DyAl₂. (c) Curvas $\Delta S_M(T)$ obtenidas a partir de mediciones de magnetización según la dirección [111] para variaciones de campo magnético de $\mu_0\Delta H = 1$ a 5 T para un monocristal de DyAl₂. (d) comparación de las curvas $\Delta S_M(T)$ obtenidas a partir de mediciones de magnetización (cuadros huecos y rellenos) con las calculadas (líneas punteadas) según la dirección [111] para variaciones de campo magnético de $\mu_0\Delta H = 2$ y 5 T para un monocristal de DyAl₂ [30].

Estos autores determinan el efecto magnetocalórico según las direcciones [100], [110] y [100]; la comparación entre los resultados que se obtienen a partir de mediciones de magnetización, mediciones de calor específico y datos calculados se muestra en las figuras 4.2.2.2(a), (b), (c) y (d) [30]. En las figuras 4.2.2.3(a) y (b) se muestran las curvas $\Delta S_M(T)$ y $\Delta T_{ad}(T)$ teóricas y experimentales reportadas por von Ranke et al. [16]. Ambas fueron obtenidas a partir de mediciones de calor específico, mientras que las curvas $\Delta S_M(T)$ y $\Delta T_{ad}(T)$ calculadas para $\mu_0\Delta H = 2$ y 5 T se hicieron considerando el promedio de las tres direcciones principales ([100], [110] y [111]). Además de esto, von Ranke et al. [5] también reportan un estudio teórico sobre la anomalía que se observa para las curvas del efecto magnetocalórico cuando se miden según la dirección [111]; los resultados se muestran en la figura 4.2.2.3(c). Como se mencionó en el epígrafe 4.2.1, además de que este material tiene un comportamiento marcadamente anisotrópico de la magnetización, si el campo se aplica según la dirección [111] se alcanzará un valor de campo crítico a cierta temperatura crítica para la cual ocurre un salto brusco de la magnetización, o reorientación de spin, que origina un cambio de signo en la variación de entropía magnética o efecto magnetocalórico negativo [5, 30]. En la figura 4.2.2.1(a) se muestran los resultados del estudio teórico de von Ranke et al. [21]. Este se basa en la determinación de la variación de entropía magnética a partir de datos calculados según la dirección [100] para una variación de campo magnético de 5 T.

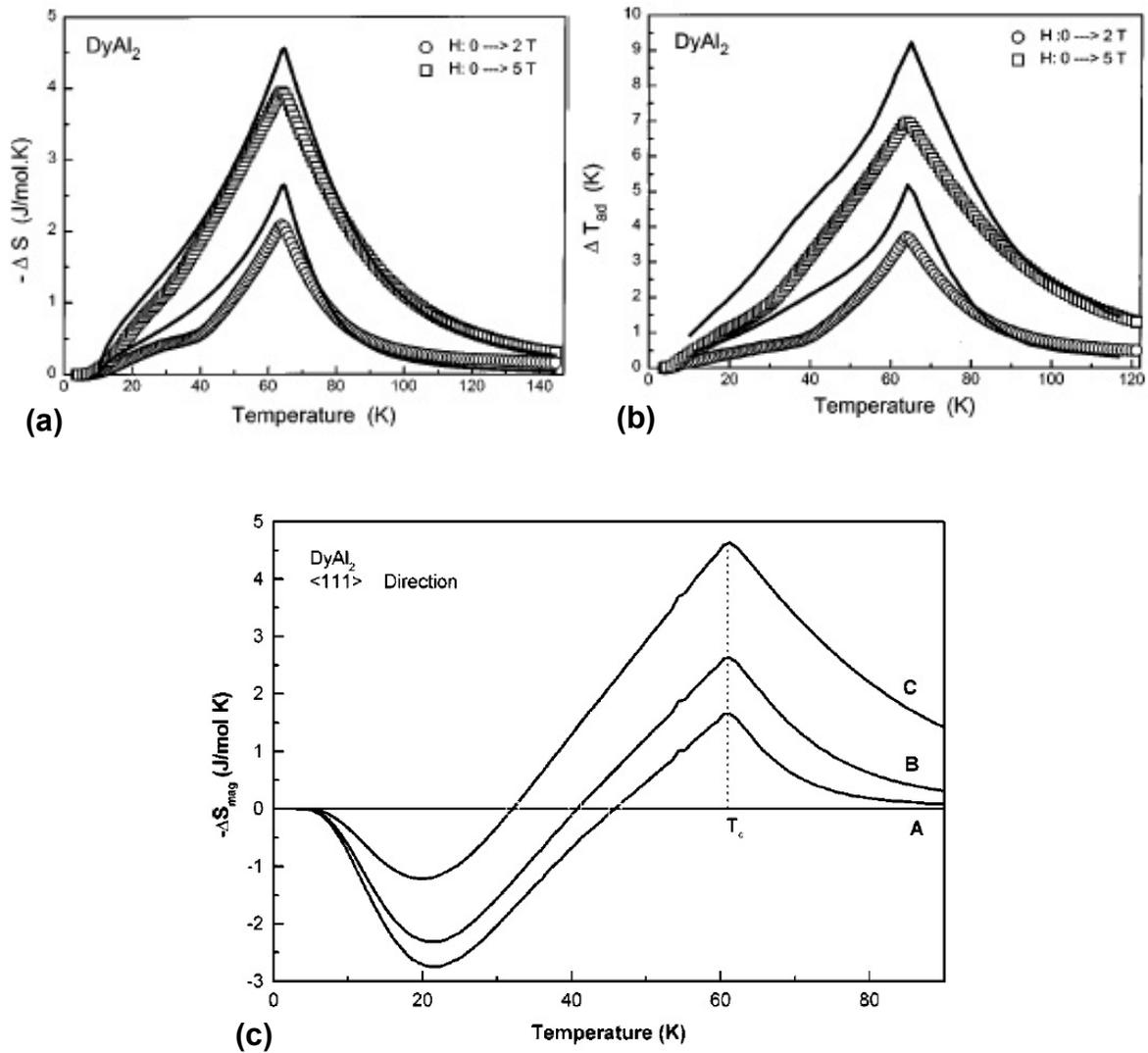


Figura 4.2.2.3. (a) Curvas $\Delta S_M(T)$ y (b) de $\Delta T_{ad}(T)$ para $\mu_0\Delta H = 2$ y 5 T para el compuesto intermetálico $DyAl_2$. Los cuadros rellenos y círculos huecos representan los resultados obtenidos a partir de mediciones de calor específico para una muestra en bulto y las líneas continuas representan los datos calculados [16]. (c) Curvas $\Delta S_M(T)$ obtenidas a partir de datos calculados para variaciones de campo magnético de $\mu_0\Delta H = 1, 2$ y 5 T según la dirección $[111]$ [5].

Además de los estudios teóricos y experimentales mencionados anteriormente, Campoy et al. [1], Hashimoto et al [31] y Zhang et al. [32] han reportado estudios

experimentales en los que se determina la curva de variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)$ a partir de mediciones de magnetización y mediciones de calor específico en muestras policristalinas en bulto de $DyAl_2$; estos resultados aparecen en las figuras 4.2.2.4(a), (b) y (c).

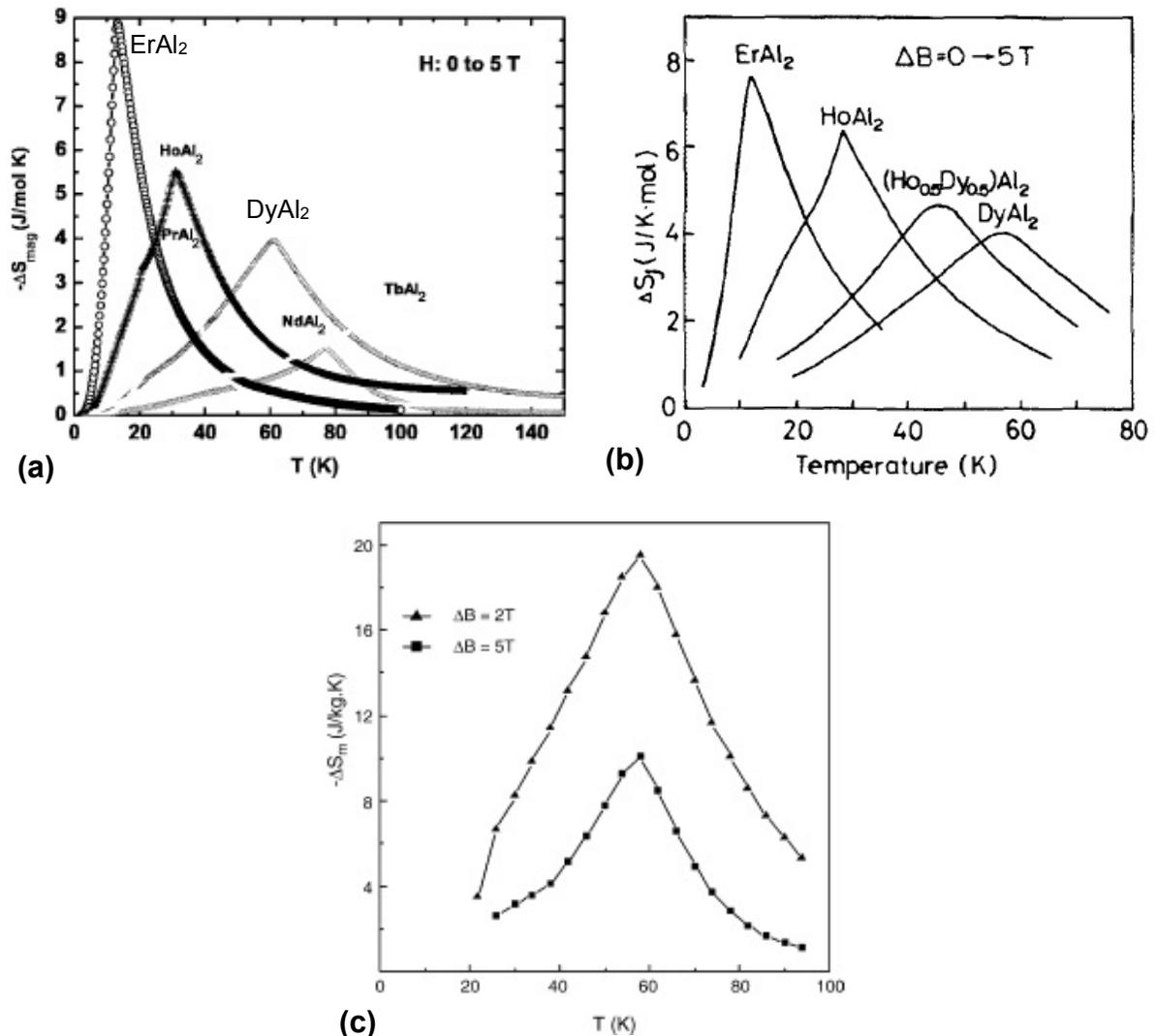


Figura 4.2.2.4. (a) Curvas $\Delta S_M(T)$ obtenidas a partir de mediciones de calor específico para 5 T para una muestra policristalina en bulto de $DyAl_2$ [1]. (b) Curvas $\Delta S_M(T)$ obtenidas a partir de mediciones magnetización para 5 T para una muestra policristalina en bulto de $DyAl_2$ [31]. (c) Curvas $\Delta S_M(T)$ obtenidas a partir mediciones de magnetización para 2 y 5 T para una muestra policristalina en bulto de $DyAl_2$ [32].

Compuesto intermetálico ErAl₂. Lo más reciente que se conoce sobre las propiedades magnetocalóricas de muestras policristalinas en bulto del compuesto ErAl₂ son los resultados de Campoy et al. [1]; estos se muestran en la figura 4.2.2.4(a). Los cálculos teóricos del efecto magnetocalórico en el ErAl₂ reportados por von Ranke et al. [21] se muestran en la figura 4.2.2.1. (a).

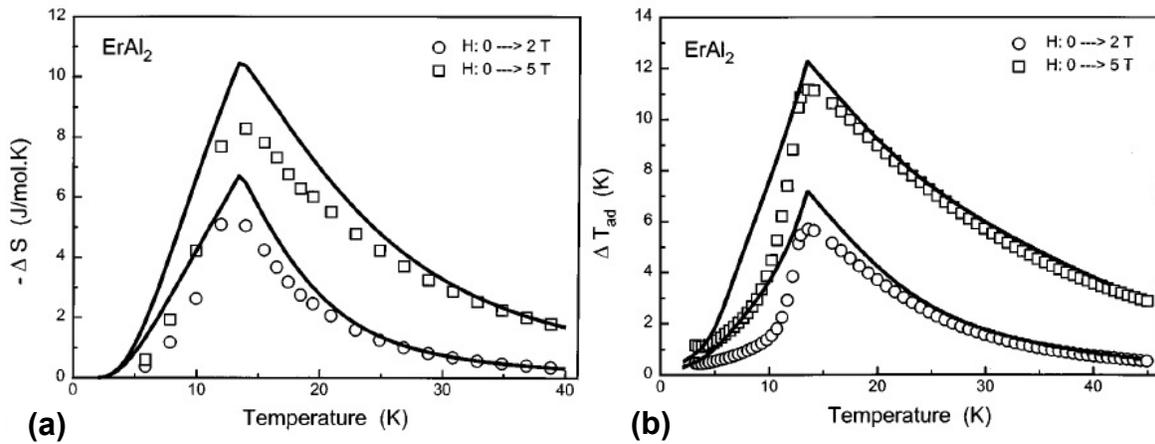


Figura 4.2.2.5. (a) Curvas $\Delta S_M(T)$ para el compuesto intermetálico ErAl₂ para $\mu_0\Delta H$ de 2 y 5 T [16]. La línea continua representa los valores calculados, mientras que los círculos y cuadros huecos representan los resultados obtenidos a partir de datos experimentales para una aleación policristalina en bulto para 2 y 5 T. (b) Curvas de variación de temperatura adiabática $\Delta T_{ad}(T)$ para el compuesto intermetálico ErAl₂ para valores de $\mu_0\Delta H$ de 2 y 5 T [16]. La línea continua representa los valores calculados, mientras que los círculos y cuadros huecos representan los resultados obtenidos a partir de datos experimentales para una aleación policristalina en bulto para 2 y 5 T.

Además, von Ranke et al. también han reportado otro estudio teórico y experimental sobre las propiedades magnetocalóricas en el compuesto ErAl₂ [16]. En este caso,

reportan las curvas $\Delta S_M(T)$ y $\Delta T_{ad}(T)$ calculadas según el promedio de las tres direcciones principales del sistema cúbico (direcciones [100], [110] y [111]) para variaciones de campo magnético de $\mu_0\Delta H = 2$ y 5 T y su comparación con las determinadas experimentalmente a partir de mediciones de calor específico para una muestra policristalina en bulto; estos resultados se recogen en las [figuras 4.2.2.5\(a\) y \(b\)](#).

4.3 Caracterización magneto-estructural y magnetocalórica de los compuestos RAl_2 (R= Tb, Dy, y Er).

Compuesto intermetálico TbAl_2 . La [figura 4.3.1\(a\)](#) muestra la micrografía típica de las cintas del compuesto intermetálico TbAl_2 para la cara de no contacto con la rueda. La figura insertada corresponde a la sección transversal. De esta última se puede ver que las cintas tienen un grosor promedio estimado de 40 μm . Obsérvese que morfológicamente los granos no muestran tendencia a ser columnares, más bien presentan morfología poliedral. La [figura 4.3.1\(b\)](#) muestra el patrón de difracción de rayos X obtenido experimentalmente a temperatura ambiente para las cintas finamente pulverizadas (círculos rojos abiertos), y el patrón calculado por el método de Le Bail (línea negra); la diferencia entre ambos aparece en la parte inferior. Las reflexiones de Bragg fueron correctamente indexadas en base a la estructura cubica tipo MgCu_2 (C15) (grupo espacial Fd-3m; PDF card: 04-001-0233). Como se recoge en la [tabla 4.3.1](#), el parámetro de celda determinado fue $a = 7.865 \text{ \AA}$ y el error en su determinación fue $\pm 0.005 \text{ \AA}$, lo que concuerda con lo reportado en la literatura para aleaciones policristalinas en bulto.

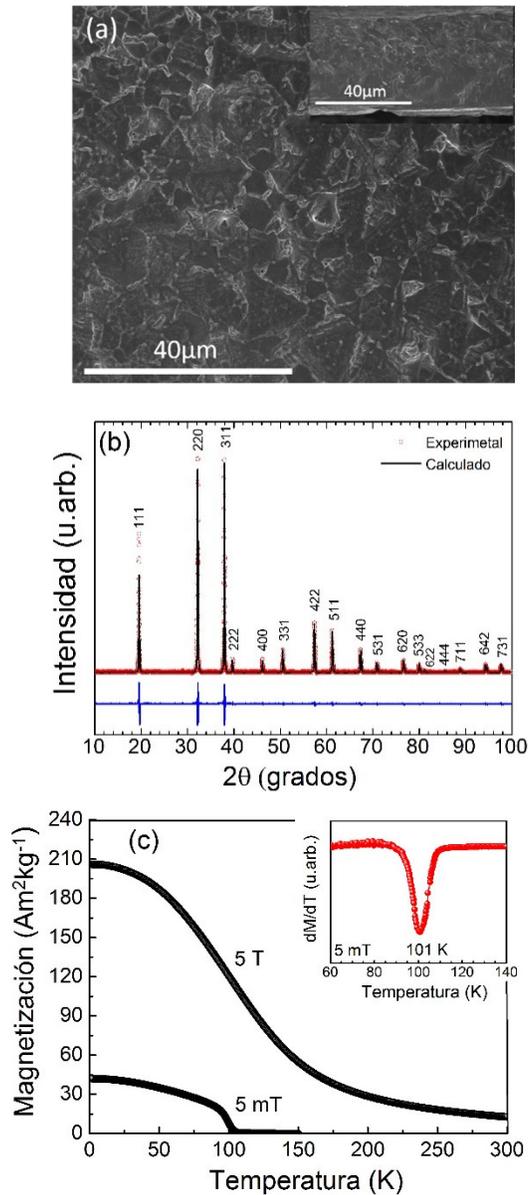


Figura 4.3.1. (a) Micrografía SEM para la cara de no contacto con la rueda en la que se muestran características microestructurales que presentan las cintas recién solidificadas de la aleación TbAl₂. *Figura insertada*: sección transversal. (b) Ajuste Le Bail del patrón de difracción de rayos X para una muestra finamente pulverizada. Círculos rojos: datos experimentales; línea negra: patrón calculado. La línea inferior representa la diferencia entre el patrón obtenido experimentalmente y el calculado. (c) Curvas de magnetización en función de la temperatura medidas a 5 mT y 5 T en régimen de enfriamiento y calentamiento, respectivamente, para cintas recién solidificadas. *Figura insertada*: curva dM/dT vs. T a 5 mT.

Las curvas $M(T)$ para 5 mT medida en régimen de enfriamiento, así como a 5 T durante el calentamiento se muestran en la [figura 4.3.1\(c\)](#). La figura insertada muestra el pico que aparece en la curva $dM/dT(T)$ a 5 mT, que denota una temperatura de Curie T_C , o de transición del estado ferromagnético al paramagnético, de 101 K. Según se recoge en la [tabla 4.3.1](#), este valor se corresponde con lo reportado en la literatura por otros autores para muestras policristalinas en bulto.

Tabla 4.3.1 Parámetros estructurales y magnéticos de las cintas del compuesto intermetálico TbAl₂ comparados con lo reportado en la literatura para muestras policristalinas en bulto.

Aleación	a (Å)	T _c (K)	M _s ^{5T} (Am ² kg ⁻¹)
TbAl ₂ cintas	7.865 ± 0.005 ^a	101 ^a	206 at 2.0 K ^a
	7.889 ^b , 7.8619 ^c	108 ^{b,j} , 100 ^{e,h} , 101 ^f , 109 ^g , 105 ^{c,d,k}	
TbAl ₂ bulto	7.8627 ^d	100 ^h , 102 ⁱ	-

^a Presente trabajo.

^b H.-G. Purwins, E. Walker, *Solid State Commun.* 11, 707 (1972).

^c D. P Rojas, L. Fernandez Barquin, J. Rodriguez Fernandez, J. I Espeso, J. C. Gomez Sal, *J. Phys. Condens. Matter* 19, 186214 (2007).

^d F. W. Whang, X. X. Zhang and F. X. Hu, *Appl. Phys Lett.*, 77, 1360 (2000).

^e H.-G. Purwins, E. Walker, B. Barbara, M. F. Rossignol, P. Bank, *J. Phys. C : Solid State Phys.* 7, 3573 (1974)

^f J.C. P Campoy, E. J. R Plaza, A. A. Coelho, S. Gama, *Phys. Rev. B* 74, 134410 (2006).

^g M. A. Laguna-Marco, J. Chaboy, and C. Piquer, *Phys. Rev. B* 77, 125132 (2008).

^h X. G. Liu, D. Y. Geng, J. Du, S. Ma, B. Li, P. J. Shang and Z. D. Zhang, *Scripta Mater.* 59, 340 (2008).

ⁱ M. Blazkova, M. Rotter, P. Svoboda, E. Santava, J. Sebek, *Czechoslovak J. Phys.* 54, D331 (2004).

^j A. Leson, W. Schelp, W. Drewes, H.-G. Purwins, *J. Magn. Magn. Mater.* 54, 473 (1986).

^k H. G. Purwins, J. G. Houmann and P. Bak, *Phys. Rev. Lett.* 31, 1585 (1973).

Mediciones de magnetización y capacidad calorífica (C_p) fueron usadas para estudiar el efecto magnetocalórico como función de la temperatura y campo magnético. La [figura 4.3.2\(a\)](#) muestra las isotermas de magnetización medidas en un rango de temperatura que va desde 30 K a 150 K, el incremento de temperatura entre una isoterma y la subsiguiente fue de 3 K. La forma de las curvas $M(\mu_0H)$ por debajo de la temperatura de Curie, es la típica de un material ferromagnético; como

es de esperar, por encima de dicha temperatura las isothermas tienden paulatinamente a la linealidad como es característico de la transición al estado paramagnético. La [figura 4.3.2\(b\)](#) muestra las curvas $\Delta S_M(T)$ para $\mu_0\Delta H= 2$ T y 5 T. La comparación muestra que los valores de $|\Delta S_M^{peak}|$ en el bulk son ligeramente superiores que en las cintas. Sin embargo, nótese que los resultados que obtenemos por los dos métodos de medición empleados muestran una buena coincidencia entre sí. Por su parte, en la [figura 4.3.2\(d\)](#) aparece la curva $\Delta T_{ad}(T)$ para $\mu_0\Delta H= 5$ T. Nótese que el valor de ΔT_{ad}^{peak} es mayor en las cintas que en el bulk. Las curvas normalizadas $\Delta S_M(T)/\Delta S_M^{peak}$ en función de T/T_C se muestran en la [figura 4.3.2\(c\)](#).

En la [Tabla 4.3.2](#) se resumen y se comparan las propiedades magnetocalóricas de las cintas sintetizadas con las obtenidas en la literatura por otros autores en muestras policristalinas en bulto.

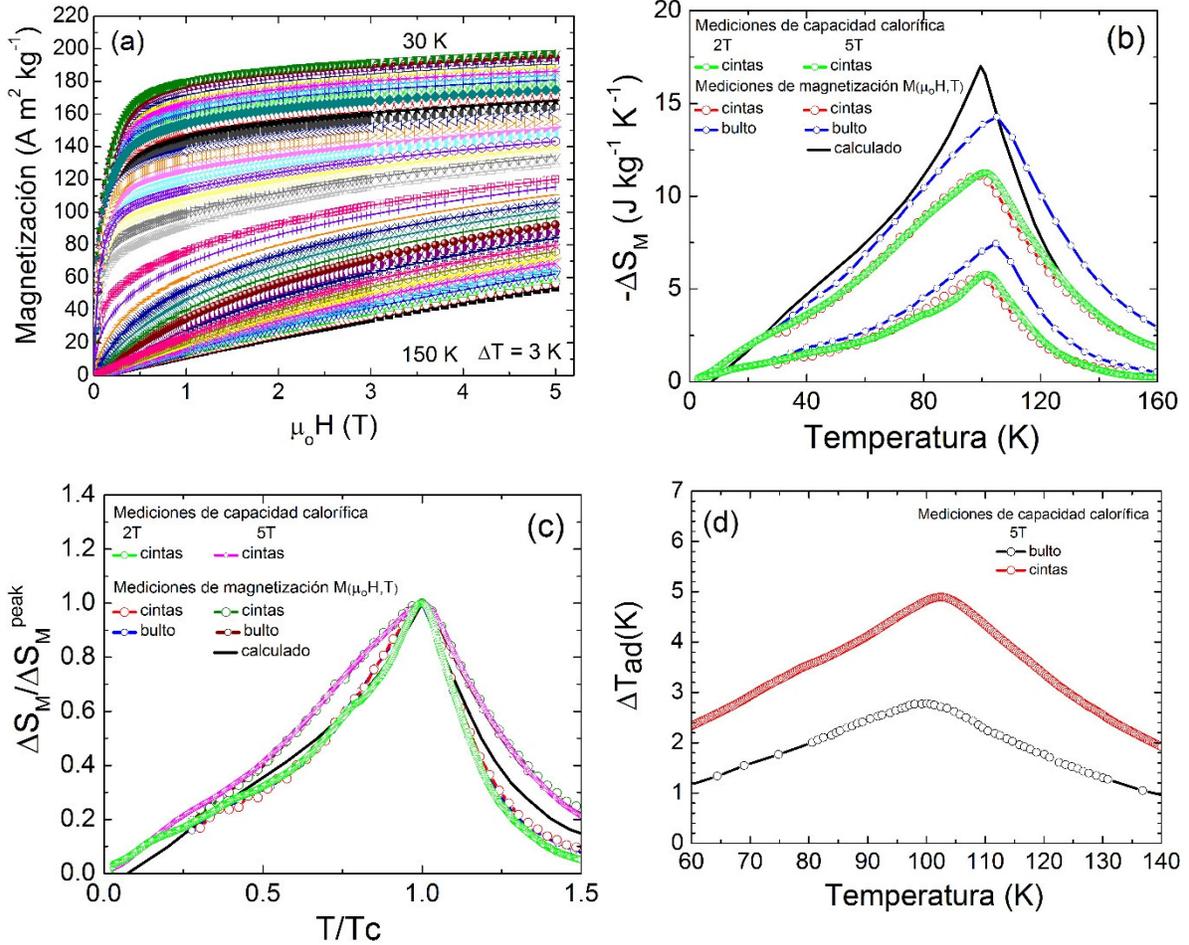


Figura 4.3.2. (a) Isotermas de magnetización medidas entre 30 K y 150 K hasta un valor de campo magnético de 5 T para las cintas recién solidificadas del compuesto intermetálico TbAl₂. El campo magnético fue aplicado según la dirección longitudinal de la cinta. Curvas $\Delta S_M(T)$ (b) y $\Delta T_{ad}(T)$ (d) a $\mu_0\Delta H = 2$ y 5 T para las cintas de TbAl₂ comparadas con los datos experimentales y calculados reportados en la literatura para muestras policristalinas en bulto [21, 28, 29]. (c) curvas $\Delta S_M(T)/\Delta S_M^{peak}$ en función de T/T_c .

Tabla 4.3.2. ΔT_{ad}^{peak} , $|\Delta S_M^{peak}|$, $RC-1$, $RC-2$ y $RC-3$ y δT_{FWHM} , para las cintas de $TbAl_2$ obtenidas en el presente trabajo. Los resultados son comparados con los datos experimentales y calculados reportados en la literatura para aleaciones policristalinas en bulto.

Metodo	$M(\mu_0H, T)$	Mediciones de capacidad calorífica																					
		cintas					bulto ^c					Calculado ^d					bulto ^e						
Estado de la aleacion		2	5	5	2	2	5	5	2	2	5	2	5	5	2	2	5	2	2	5	2	5	5
ΔT_{ad}^{peak} (K)		-	-	-	-	-	-	-	2.5	4.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.7 ^a
$ \Delta S_M^{peak} $ (Jkg ⁻¹ K ⁻¹)		5.6	11.1	14.2 ^a	7.4 ^a	14.2 ^a	11.3	5.8	267	766	17 ^a	884 ^a	639 ^a	52 ^a	118 ^a	66 ^a	-	-	-	-	-	-	-
$RC-1$ (Jkg ⁻¹)		257	743	994 ^a	340 ^a	994 ^a	766	267	197	568	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$RC-2$ (Jkg ⁻¹)		196	568	762 ^a	268 ^a	762 ^a	568	197	46	68	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
δT_{FWHM} (K)		46	67	70 ^a	46 ^a	70 ^a	68	46	117	127	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T_{hot} (K)		115	125	132 ^a	120 ^a	132 ^a	127	117	71	59	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T_{cold} (K)		69	58	62 ^a	72 ^a	62 ^a	384	193	85	72	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$RC-3$ (Jkg ⁻¹)		133	373	-	-	-	128	126	41	56	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
δT_{RC-3} (K)		67	70	-	-	-	128	126	41	56	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T_{hot}^{RC-3} (K) ^b		121	126	-	-	-	128	126	41	56	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T_{cold}^{RC-3} (K) ^b		54	56	-	-	-	128	126	41	56	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

^a Valor estimado de las curvas reportadas.

^b related to RC-3.

^c F. W. Whang, X. X. Zhang and F. X. Hu, *Appl. Phys Lett.* 77, 1360 (2000).

^d P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, M. V. Tovar Costa, E. P. Nobrega, A. Caldas, I. G. de Oliveira J. *Magn. Mater.* 226, 970 (2001).

^e M. Blazkova, M. Rotter, P. Svoboda, E. Santava, J. Sebek, *Czech. J. Phys.* 54, D331 (2004).

Compuesto intermetálico DyAl₂. La [figura 4.3.3\(a\)](#) muestra la micrografía típica de las cintas del compuesto intermetálico DyAl₂ para la cara de no contacto con la rueda. La figura insertada corresponde a la sección transversal. De esta última se puede ver que las cintas tienen un grosor promedio estimado de 23 μm. Además, obsérvese que los granos no muestran tendencia a crecer de forma columnar, son más bien poliédricos. La [figura 4.3.3\(b\)](#) muestra el patrón de difracción de rayos X obtenido experimentalmente (círculos rojos abiertos) a temperatura ambiente para las cintas finamente pulverizadas, y el patrón calculado empleando el método de Le Bail (línea negra); la diferencia entre ambos aparece en la parte inferior. Todas las reflexiones de Bragg fueron identificadas e indexadas correctamente en base a la estructura cubica tipo MgCu₂ (C15) (grupo espacial Fd-3m; PDF card: 04-008-1071). Como se muestra en la [tabla 4.3.3](#), el parámetro de celda determinado $a = 7.835 \text{ \AA}$ y el error en su determinación fue $\pm 0.001 \text{ \AA}$, lo que concuerda con lo reportado en la literatura para aleaciones policristalinas en bulto.

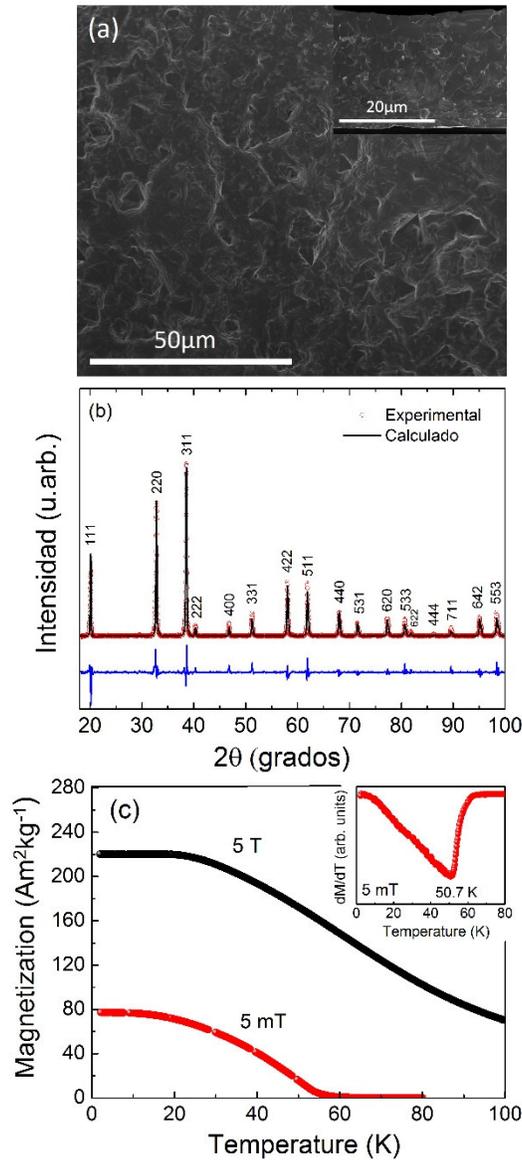


Figura 4.3.3. (a) Micrografía SEM en la que se muestran características microestructurales que presentan las cintas recién solidificadas de la aleación DyAl₂. **Figura insertada:** sección transversal. (b) Ajuste Le Bail del patrón de difracción de rayos X para una muestra finamente pulverizada. Puntos rojos: datos experimentales; línea negra: patrón calculado. La línea inferior representa la diferencia entre el patrón obtenido experimentalmente y el calculado. (c) Curvas de magnetización en función de la temperatura medidas a 5 mT y 5 T en régimen de enfriamiento y calentamiento, respectivamente, para cintas recién solidificadas. **Figura insertada:** curva dM/dT vs T a 5 mT.

Las curvas $M(T)$ para 5 mT medida en régimen de enfriamiento, así como a 5 T durante el calentamiento se muestran en la [figura 4.3.3\(c\)](#). La figura insertada muestra la curva $dM/dT(T)$ a partir de la cual se determinó una temperatura de Curie T_C de 50.7 K, según se recoge en la [tabla 4.3.3](#), es inferior a lo reportado en la literatura por otros autores para muestras policristalinas en bulto.

Tabla 4.3.3 Parámetros estructurales y magnéticos obtenidos de las cintas del compuesto intermetálico $DyAl_2$ comparados con los parámetros reportados en la literatura para muestras policristalinas en bulto.

aleación	a (Å)	T_C (K)	M_s^{5T} (Am^2kg^{-1})
DyAl₂ cintas	7.835 ± 0.001 ^a	50.7 ^a	220 at 2.0 K ^a
DyAl₂ bulto	7.81 ^e , 7.840 ⁱ	63.3 ^b , 60 ^c , 62 ^{d, e, h} , 55.9 ^f , 58 ^g	-

^a This work.

^b K. A. Gschneidner, Jr., V. K. Pecharsky, S. K. Malik, *Adv. Cryog. Engin.*, 42, 475 (1996).

^c J.C. P Campoy, E. J. R Plaza, A. A. Coelho, S. Gama, *Phys. Rev. B*, 74, 134410 (2006).

^d P. J. von Ranke, I. G. de Oliveira, A. P. Guimaraes, X. A. da Silva, *Phys. Rev. B*. 61, 447 (1999).

^e N. Nereson, C. Olsen, G. Arnold, *J. Appl. Phys.* 37, 4575 (1966).

^f T. Hashimoto, K. Matsumoto, T. Kurihara and T. Numazawa, A. Tomokiyo, H. Yayama, T. Goto, T. Todo, M. Sahashi, *Adv. Cryog. Engin.* 32, 279 (1986)

^g T. Inoue, S. G. Sankar, R. S. Crag, W. E. Wallace and K. A. Gschneidner, Jr, *Phys. Chem. Solids*. 38, 487(1977).

^h W. S. Zhang, E.Bruck, Z. D. Zhang, O. Tegus. W. F. Li, P. Z. Si, D. Y. Geng, J. C. P. Klaasse, K. H. J. Buschow, *J. Alloys. Compd*, 413, 29 (2006).

ⁱ T. M. Holden, W. J. L. Buyers, H-G Purwins, *J. Phys. F: Met. Phys.* 14, 2701 (1984).

La determinación del efecto magnetocalórico se hizo a partir de mediciones de magnetización y calor específico (c_p). La [figura 4.3.4\(a\)](#) muestra las isothermas de magnetización en un rango de temperatura que va desde 16.5 K a 108 K, el incremento de temperatura entre una isoterma y la subsiguiente fue de 1.5 K. La forma de las curvas $M(\mu_0H)$ por debajo de la temperatura de Curie (T_C), es la típica de un material ferromagnético; por encima de dicha temperatura, las isothermas tienden paulatinamente a la linealidad. Las [figura 4.3.4\(b\) y \(d\)](#) muestran las curvas $\Delta S_M(T)$ y $\Delta T_{ad}(T)$, respectivamente, para $\mu_0\Delta H= 2$ T y 5 T; las curvas normalizadas

$\Delta S_M(T)/\Delta S_M^{\text{peak}}$ en función de T/T_C se muestran en la [figura 4.3.4\(c\)](#). En la [Tabla 4.3.4](#) se resumen las propiedades magnetocalóricas de las cintas sintetizadas del compuesto intermetálico DyAl_2 y se comparan con las reportadas en la literatura por otros autores para muestras policristalinas en bulto. Debe notarse que las cintas de DyAl_2 muestran valores de $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$ y $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{peak}}$ similares a los reportados para muestras policristalinas en bulto, pero el semiancho δT_{FWHM} de las curvas $\Delta S_M(T)$ en las cintas a 2 T es mayor que lo que se reporta para el bulto en este mismo compuesto, lo que resulta ventajoso para propósitos de refrigeración ya que el rango de trabajo en temperatura sería algo más amplio.

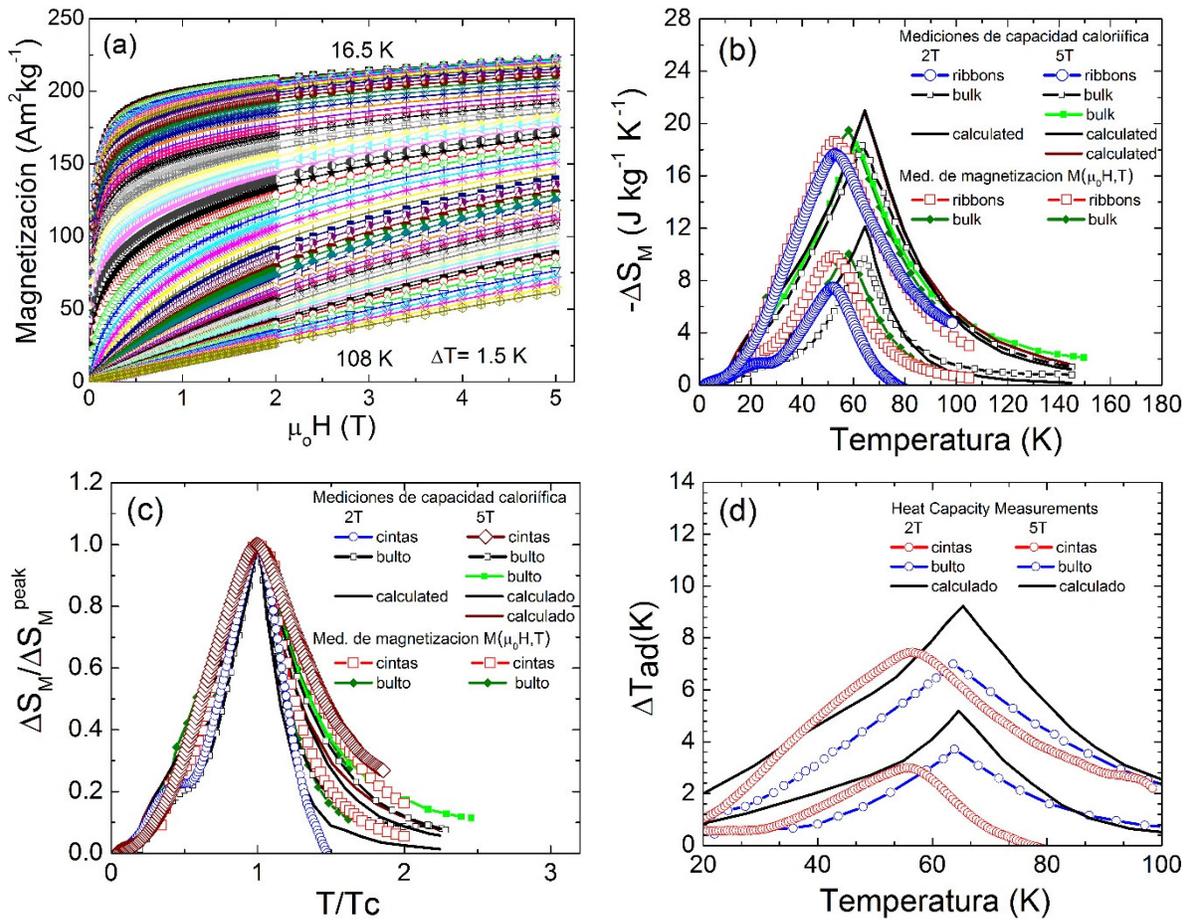


Figura 4.3.4. (a) Isotermas de magnetización medidas entre 16.5 K y 108 K hasta un valor de campo magnético de 5 T para las cintas recién solidificadas del compuesto intermetálico DyAl₂. El campo magnético fue aplicado según la dirección longitudinal de la cinta. Curvas $\Delta S_M(T)$ (b) y $\Delta T_{ad}(T)$ (d) a $\mu_0\Delta H = 2$ y 5 T para las cintas de DyAl₂ comparadas con los datos experimentales y calculados reportados en la literatura para muestras policristalinas en bulto [1, 16, 21, 32]. (c) curvas $\Delta S_M(T)/\Delta S_M^{\text{peak}}$ en función de T/T_c .

Tabla 4.3.4. ΔT_{ad}^{peak} , $|\Delta S_M^{peak}|$, $RC-1$, $RC-2$ y $RC-3$ y δT_{FWHM} para las cintas de DyAl₂ obtenidas en el presente trabajo. Los resultados son comparados con los datos experimentales y calculados reportados en la literatura para aleaciones policristalinas en bulto.

Metodo	$M(\mu_0H, T)$						Mediciones de capacidad calorífica					
	cintas		bulto ^c		cintas		bulto ^d		bulto ^e		calc ^f	
$\mu_0\Delta H$ (T)	2	5	2	5	2	5	2	5	2	5	2	5
ΔT_{ad}^{peak} (K)	-	-	-	-	3.0	7.4	3.7 ^a	6.9 ^a	-	-	5.1 ^a	9.2 ^a
$ \Delta S_M^{peak} $ (Jkg ⁻¹ K ⁻¹)	9.8	18.6	10 ^a	19.4	7.5	17.7	9.6 ^a	18.0	-	18.4	12.1	21 ^a
$RC-1$ (Jkg ⁻¹)	295	791	280 ^a	892 ^a	177	784	250 ^a	774 ^a	-	773	339 ^a	840 ^a
$RC-2$ (Jkg ⁻¹)	230	611	215 ^a	655 ^a	139	602	185 ^a	585 ^a	-	583	232 ^a	594 ^a
δT_{FWHM} (K)	30	42	28 ^a	46 ^a	24	44	26 ^a	43 ^a	-	42	28 ^a	40 ^a
T_{hot} (K)	66	75	70 ^a	79 ^a	62	77	75 ^a	84 ^a	-	82	74 ^a	82 ^a
T_{cold} (K)	36	33	42 ^a	33 ^a	38	33	49 ^a	41 ^a	-	40	46 ^a	42 ^a
$RC-3$ (Jkg ⁻¹)	147	397	-	-	90	391	-	-	-	-	-	-
δT_{RC-3} (K)	30	48	-	-	24	44	-	-	-	-	-	-
T_{hot}^{RC-3} (K) ^b	66	79	-	-	62	77	-	-	-	-	-	-
T_{cold}^{RC-3} (K) ^b	36	31	-	-	38	33	-	-	-	-	-	-

^a Estimated value from reported curves.

^b related to RC-3.

^c W. S. Zhang, E. Bruck, Z. D. Zhang, O. Tegus, W. F. Li, P. Z. Si, D. Y. Geng, J. C. P. Klaasse, K. H. J. Buschow, J. Alloys. Compd., 413, 29 (2006).

^d P. J. von Ranke, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr. Phys. Rev. B 58, 12110 (1998).

^e J.C. P Campoy, E. J. R Plaza, A. A. Coelho, S. Gama, Phys. Rev. B, 74, 134410 (2006).

^f P. J. von Ranke, N. A. Oliveira, M. V. Tovar Costa, E. P. Nobrega. A. Caldas, I. G. de Oliveira, J. Magn. Mater. 226, 970 (2001).

Compuesto intermetálico ErAl₂. La [figura 4.3.5\(a\)](#) muestra la micrografía típica de las cintas del compuesto intermetálico ErAl₂ para la cara de no contacto con la rueda. La figura insertada corresponde a la sección transversal. Como se puede ver en la figura, las cintas tienen un grosor promedio estimado de 35 μm , Además, no se observa claramente que los granos muestren tendencia a crecer de forma columnar. En la [figura 4.3.5\(b\)](#) se muestra el patrón de difracción de rayos X obtenido experimentalmente a temperatura ambiente para las cintas finamente pulverizadas (círculos rojos abiertos), y el patrón calculado empleando el método de Le Bail (línea negra); la diferencia entre ambos aparece en la parte inferior. Todas las reflexiones de Bragg fueron correctamente identificadas e indexadas en base a la estructura cubica tipo MgCu₂ (C15) (Grupo espacial Fd-3m; PDF card: 01-074-6834). Como se muestra en la [tabla 4.3.5](#), el valor del parámetro de celda determinado, $a = 7.793 \text{ \AA}$ y el error en su determinación fue $\pm 0.004 \text{ \AA}$, lo que concuerda con lo reportado en la literatura para aleaciones policristalinas en bulto. Las curvas $M(T)$ para 5 mT y 5 T medidas en enfriamiento y calentamiento, respectivamente, se muestran en la [figura 4.3.5\(c\)](#). La figura insertada muestra la curva $dM/dT(T)$ a partir de la cual se determinó una temperatura de Curie T_C de 12.5 K; según se recoge en la [tabla 4.3.5](#), esto es consistente con lo reportado en la literatura por otros autores para muestras policristalinas en bulto.

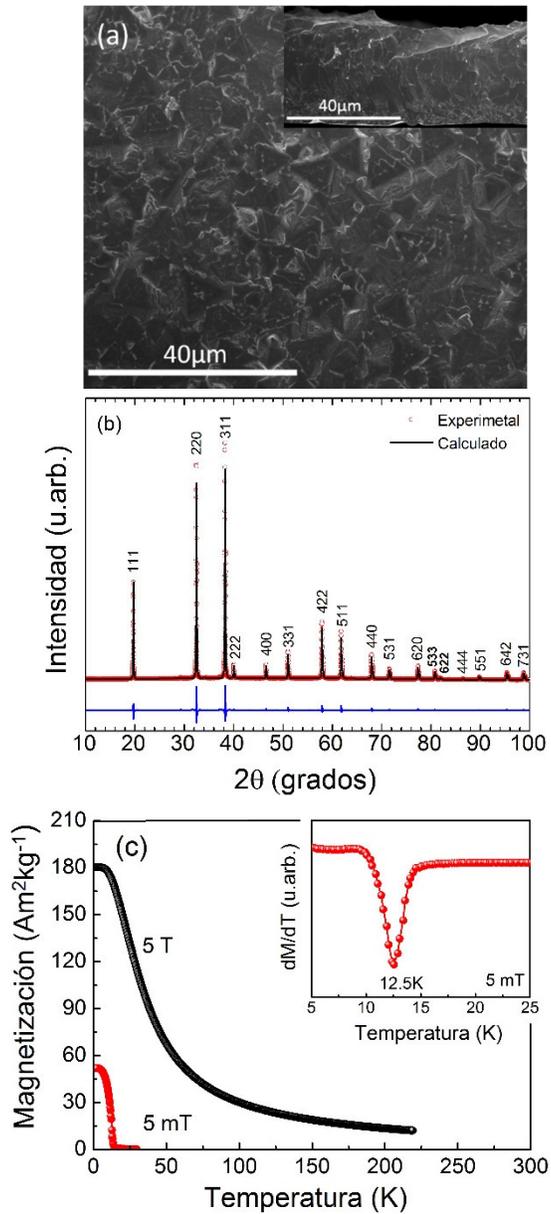


Figura 4.3.5. (a) Micrografía SEM en la que se muestran las características microestructurales que presentan las cintas recién fundidas de la aleación ErAl_2 . **Figura insertada:** sección transversal. (b) Ajuste Le Bail del patrón de difracción de rayos X para una muestra finamente pulverizada de las cintas recién solidificadas de ErAl_2 . Puntos rojos: datos experimentales; línea negra: patrón calculado. La línea inferior representa la diferencia entre el patrón obtenido experimentalmente y el calculado. (c) Curvas $M(T)$ a 5 mT en régimen de enfriamiento y a 5 T en régimen de calentamiento. **Figura insertada:** curva dM/dT vs. T a 5 mT.

En la [tabla 4.3.5](#) se recogen los parámetros estructurales y magnéticos obtenidos para las cintas del compuesto intermetálico ErAl₂ y su comparación con lo reportado en la literatura por otros autores para aleaciones policristalinas en bulto.

Tabla 4.3.5 Parámetros estructurales y magnéticos de las cintas del compuesto intermetálico ErAl₂ comparados con los parámetros reportados en la literatura para muestras policristalinas en bulto.

aleacion	a (Å)	T _c (K)	M _s ^{5T} (Am ² kg ⁻¹)
ErAl ₂ cintas	7.793 ± 0.004 ^a	12.5 ^a	180 at 2.0 K ^a
ErAl ₂ bulto	7.795 ^b , 7.792 ^c	13 ^d , 14 ^e , 14 ^f , 13 ^g , 13 ^h , 11.7 ⁱ , 14 ^b	-

^a This work.

^b N. Nereson, C. Olsen, and G. Arnold, *J. App. Phys.* 39, 473 (1968).

^c Hans Oesterreicher, *J. App. Phys.* 42, 5137(1971).

^d K. A. Gschneidner, Jr., V. K. Pecharsky, and S. K. Malik, *Adv. Cryog. Engin.* 42, 475 (1996).

^e A. Leson, W. Schelp, W. Drewes and H.-G. Purwins, *J. Magn. Mater.* 54, 473 (1986).

^f H.-G. Purwins, E. Walker, B. Barbara, M F Rossignol A. Furrer *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 4, 1025 (1976).

^g J.C. P Campoy, E. J. R Plaza, A. A. Coelho, and S. Gama, *Phys. Rev. B*, 74, 134410 (2006).

^h M. A. Laguna-Marco, J.Chaboy, and C. Piquer, *Phys. Rev. B* 77, 125132 (2008).

ⁱ T. Hashimoto, K. Matsumoto, T. Kurihara and T. Numazawa, A. Tomokiyo, H. Yayama, T. Goto, T. Todo, and M. Sahashi, *Adv., Cryog. Engin.* 32, 279 (1986).

Mediciones de magnetización y calor específico (c_p) fueron usadas para determinar las curvas $\Delta S_M(T)$ y $\Delta T_{ad}(T)$. La [figura 4.3.6\(a\)](#) muestra las isotermas de magnetización en un rango de temperatura que va desde 2 K a 50 K, el incremento de temperatura entre una isoterma y la subsiguiente fue de 1 K. La forma de las curvas $M(\mu_0H)$ por debajo de la temperatura de Curie (T_C), es la típica de un material ferromagnético; por encima de dicha temperatura, las isotermas tienden paulatinamente a la linealidad como es característico de la transición al estado paramagnético. Las [figura 4.3.6 \(b\) y \(d\)](#) muestran las curvas $\Delta S_M(T)$ y $\Delta T_{ad}(T)$, respectivamente, para $\mu_0\Delta H= 2$ T y 5 T; las curvas normalizadas $\Delta S_M(T)/\Delta S_M^{\text{peak}}$ en función de T/T_C se muestran en la [figura 4.3.6 \(c\)](#). En la [Tabla 4.3.6](#) se resumen las propiedades magnetocalóricas de las cintas sintetizadas del compuesto

intermetálico ErAl_2 y se comparan con las reportadas en la literatura por otros autores para muestras policristalinas en bulto. Las propiedades magnetocalóricas de las cintas en este compuesto son similares a las reportadas para muestras policristalinas en bulto.

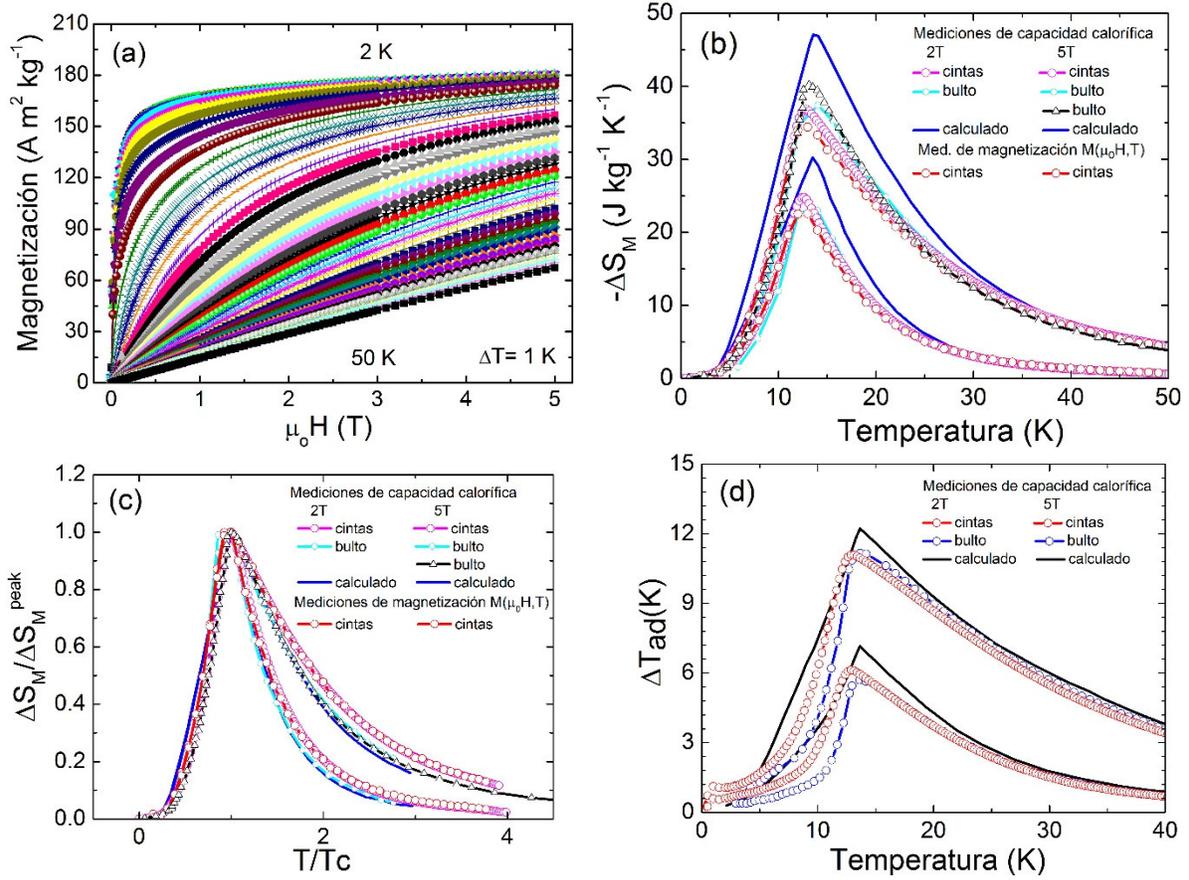


Figura 4.3.6. (a) Isotermas de magnetización medidas entre 2 K y 50 K hasta un valor de campo magnético máximo de $\mu_0 H_{\max} = 5$ T para las cintas recién fundidas del compuesto intermetálico ErAl₂. El campo magnético fue aplicado según la dirección longitudinal de la cinta. Curvas $\Delta S_M(T)$ (b) y $\Delta T_{\text{ad}}(T)$ (d) a $\mu_0 \Delta H = 2$ and 5 T para cintas y cintas pulverizadas comparadas con los resultados experimentales y teóricos reportados en la literatura para muestras policristalinas en bulto [1,16] (c) curvas $\Delta S_M(T)/\Delta S_M^{\text{peak}}$ en función de T/T_c .

Tabla 4.3.6. ΔT_{ad}^{peak} , $|\Delta S_M^{peak}|$, $RC-1$, $RC-2$ y $RC-3$ y δT_{FWHM} , para las cintas de $ErAl_2$ obtenidas en el presente trabajo. Los resultados son comparados con los datos experimentales y calculados reportados en la literatura para aleaciones policristalinas en bulto.

Metodo	Mediciones de capacidad calorífica																		
	$M(\mu_0H, T)$					cintas					bulto ^c								
Aleación	2		5		cintas		2		5		bulto ^d		2		5		calculado ^c		
$\mu_0\Delta H$ (T)	-	-	-	-	6.1	11	5.6 ^a	11.1 ^a	-	-	-	-	7.1 ^a	12.2 ^a	-	-	-	-	-
ΔT_{ad}^{peak} (K)	-	-	-	-	6.1	11	5.6 ^a	11.1 ^a	-	-	-	-	7.1 ^a	12.2 ^a	-	-	-	-	-
$ \Delta S_M^{peak} $ (Jkg ⁻¹ K ⁻¹)	22.5	34.4	24.8	36.5	22.9 ^a	37.5 ^a	22.9 ^a	37.5 ^a	-	-	40.2 ^a	47 ^a	30.2 ^a	47 ^a	-	-	-	-	-
$RC-1$ (Jkg ⁻¹)	214	560	223	572	206 ^a	562 ^a	206 ^a	562 ^a	-	-	523 ^a	705 ^a	302 ^a	705 ^a	-	-	-	-	-
$RC-2$ (Jkg ⁻¹)	166	414	168	429	165 ^a	434 ^a	165 ^a	434 ^a	-	-	405 ^a	531 ^a	225 ^a	531 ^a	-	-	-	-	-
δT_{FWHM} (K)	10	16	9	16	9 ^a	15 ^a	9 ^a	15 ^a	-	-	13 ^a	15 ^a	10 ^a	15 ^a	-	-	-	-	-
T_{hot} (K)	19	25	18	25	19 ^a	25 ^a	19 ^a	25 ^a	-	-	23 ^a	24 ^a	19 ^a	24 ^a	-	-	-	-	-
T_{cold} (K)	9	9	9	9	9	9	10 ^a	10 ^a	-	-	10 ^a	9 ^a	9 ^a	9 ^a	-	-	-	-	-
$RC-3$ (Jkg ⁻¹)	109	282	113	291	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
δT^{RC-3} (K)	11	21	10	19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T_{hot}^{RC-3} (K) ^b	20	29	19	28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T_{cold}^{RC-3} (K) ^b	9	8	9	9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

^a Estimated value from reported curves.

^b related to RC-3.

^c P. J. von Ranke, V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr., *Phys. Rev. B* 58, 12110 (1998)

^d J.C. P Campoy, E. J. R Plaza, A. A. Coelho, and S. Gama, *Phys. Rev. B* 74, 134410 (2006).

4.4 Referencias del capítulo.

- [1] Magnetoresistivity as a probe to the field-induced change of magnetic entropy in RAl_2 compounds ($\text{R} = \text{Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er}$). J.C. P Campoy, E. J. R Plaza, A. A. Coelho, and S. Gama, Phys. Rev. B **74**, 134410 (2006).
- [2] Magnetization, magnetocrystalline anisotropy and the crystalline electric field in (rare earth) Al_2 compounds, H.-G. Purwins, E. Walker, B. Barbara, M F Rossignol and P. Bank, J. Phys. C: Solid State Phys. **7**, 3573 (1974).
- [3] Low temperature magnetization of TbAl_2 single crystals, H. G. Purwins, e. Walker, B. Barbara and M. F. Rossignol, Phys Lett. **45A**, 427 (1973).
- [4] Elastic neutron diffraction study of TbAl_2 and HoAl_2 , A.H. Millhouse H.-G. Purwins, E. Walker, Solid State Commun. **11**, 707 (1972).
- [5] Anomaly in the magnetocaloric effect in the intermetallic compound DyAl_2 , P. J. von Ranke, I. G. de Oliveira, A. P. Guimaraes and X. A. da Silva, Phys. Rev. B. **61**, 447 (2000).
- [6] Theoretical investigation on the anisotropic magnetocaloric effect: application to DyAl_2 , P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, V.S. R. de Sousa, A. Magnus G. Carvalho, S. Gama, M. S. Reis, J. Magn. Magn. Mater. **320**, e143 (2008).
- [7] Magnetic excitations in DyAl_2 T.M. Holden, W.J. L. Buyers and H. G. Purwins, J. Phys. F: Met. Phys. **14**, 2701 (1984).
- [8] Magnetic Properties of DyAl_2 and NdAl_2 , N. Nereson, c.olsen, and G. Arnold, J. Appl. Phys. **37**, 4575 (1966).

- [9] Low temperature heat capacities and thermal properties of DyAl_2 , ErAl_2 and LuAl_2 , T. Inoue, S. G. Sankar, R. S. Craig and W. E. Wallace and K. A. Gschneidner, Jr., J. Phys. Chem. Solids **38**, 487 (1977).
- [10] Crystal Field Effects in Metals and Alloys, B. Barbara, M. Rossignol, H.G. Purwins, and E. Walker, edited by A. Furrer (New York: Plenum), p. 148(1977c).
- [11] Magnetic properties of TbAl_2 and ErAl_2 , A. Leson, W. Schelp, W. Drewes and H.-G. Purwins, J. Magn. Magn. Mater. **54**, 473 (1986).
- [12] Single crystal magnetization of ErAl_2 and interpretation in terms of the crystalline field., H.-G. Purwins, E. Walker, B. Barbara, M F Rossignol and A. Furrer, J. Phys. C: Solid State Phys. **9**, 1025 (1976).
- [13] Magnetic properties of PrAl_2 and ErAl_2 , N. Nereson, C. Olsen, and G. Arnold, J. Appl. Phys. **39**, 4605 (1968).
- [14] Single crystal preparation and crystalline electric field parameters of ErAl_2 , Hans-Georg Purwins, Z. Physik **233**, 27 (1970).
- [15] The magnetocaloric effect and its applications, A. M Tishin, Y.I Spichkin, ISBN: 0750309229 (2003).
- [16] Influence of the crystalline electrical field on the magnetocaloric effect of DyAl_2 , ErAl_2 , and DyNi_2 , P. J. von Ranke, V. K. Pecharsky, and K. A. Gschneidner, Jr., Phys. Rev. B **58**, 12110 (1998).
- [17] Recent developments in magnetocaloric materials, K.A. Gschneidner Jr, V.K. Pecharsky, and A.O. Tsokol, Rep. Prog. Phys. **68**, 1479 (2005).
- [18] Theoretical aspects of the magnetocaloric effect, N.A. de Oliveira and P.J. von Ranke, Phys. Rep. **489**, 89 (2010).

- [19] Magnetic entropy change in RCoAl (R = Gd, Tb, Dy, and Ho) compounds: candidate materials for providing magnetic refrigeration in the temperature range 10 K to 100 K, X.X. Zhang, F.W. Wang, and G.H. Wen, *J. Phys. Condens. Matter* **13**, L747 (2001).
- [20] General analysis of magnetic refrigeration and its optimization using a new concept: maximization of refrigerant capacity, M.E Wood and W.H Potter, *Cryogenics* **25**, 667(1985).
- [21] The influence of the crystalline electric field on the magnetocaloric effect in the series RAI_2 (R= Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, and Tm), P. J. von Ranke, N. A. Oliveira, M. V. Tovar Costa, E. P. Nobrega. A. Caldas, I. G. de Oliveira, *J. Magn. Magn. Mater* **226**, 970 (2001).
- [22] Low field giant magnetocaloric effect in $RNiBC$ ($R = Er$ and Gd) and enhanced refrigerant capacity in its composite materials, L. Li, M. Kadonaga, D. Huo, Z. Qian, and T. Namiki, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 122401 (2012).
- [23] Optimization of the refrigerant capacity in multiphase magnetocaloric materials R. Caballero-Flores, V. Franco, A. Conde, K. E. Kipling, and M. A. Willard, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 102505 (2011).
- [24] Enhanced refrigerant capacity and magnetic entropy flattening using a two-amorphous FeZrB (Cu) composite, P. Alvarez, J. L. Sánchez Llamazares, P. Gorria, and J. A. Blanco, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 232501 (2011).
- [25] The magnetocaloric effect and magnetic refrigeration near room temperature: materials and models, V. Franco, J. S. Blazquez, B. Ingale, and A. Conde, *Annu. Rev. Mater. Res.* **42**, 305 (2012).

- [26] Searching the conditions for a table-like shape of the magnetic entropy in magneto-caloric materials P. Alvarez, P. Gorria, J. L. Sánchez Llamazares, and J. A. Blanco, *J. Alloys Compd.* **568**, 98 (2013).
- [27] $(\text{Dy}_{0.5}\text{Er}_{0.5})\text{Al}_2$: a large magnetocaloric effect material for low-temperature magnetic refrigeration, K. A. Gschneidner, Jr., H. Takeya, J. O. Moorman, and V. K. Pecharsky, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 253 (1994).
- [28] Large magnetic entropy change in TbAl_2 and $(\text{Tb}_{0.4}\text{Gd}_{0.6})\text{Al}_2$, F. W. Whang, X. X. Zhang and F. X. Hu, *Appl. Phys Lett.*, **77**, 1360 (2000).
- [29] Adiabatic demagnetization and magnetocaloric effect of TbAl_2 , M. Blazkova, M. Rotter, P. Svoboda, E. Santava, J. Sebek, *Czech. J. Phys.* **54**, D331 (2004).
- [30] Magnetic properties of single-crystal DyAl_2 , A. L. Lima, A. O. Tsoko, K. A. Gschneidner, Jr., V. K. Pecharsky, T. A. Lograsso, and D. L. Schlagel, *Phys. Rev. B* **72**, 024403 (2005).
- [31] New application of complex magnetic materials to the magnetic refrigerant in an Ericsson magnetic refrigerator, T. Hashimoto, t. Kuzuhara, M. Sahashi, K. Inomata, A. Tomokiyo and H. Yayama, *J. Appl. Phys.* **62**, 3873 (1987).
- [32] Synthesis, structure and magnetic properties of DyAl_2 nanoparticles, W. S. Zhang, E. Bruck, Z. D. Zhang, O. Tegus, W. F. Li, P. Z. Si, D. Y. Geng, J. C. P. Klaasse, K.H. J. Buschow, *J. Alloys Compd*, 413, 29 (2006).

Conclusiones generales.

En el presente trabajo se abordó, por primera vez, la síntesis de aleaciones RNi_2 ($R = Tb, Dy, Ho, Er$) y RAI_2 ($R = Tb, Dy, Er$) por solidificación rápida mediante la técnica de temple rotatorio, así como el estudio de su composición de fases, microestructura, propiedades magnéticas y magnetocalóricas. Se realizó una minuciosa revisión bibliográfica con el objetivo de comparar nuestros resultados con lo reportado para aleaciones policristalinas en bulto de estos materiales. Se estudió y caracterizó también el composito magnetocalórico bifásico $(0.4)DyNi_2 + (0.6)TbNi_2$. Sus principales conclusiones son las siguientes.

1. La técnica de temple rotatorio, o “melt spinning”, resultó efectiva para obtener directamente desde el fundido cintas microcristalinas monofásicas de estas siete fases de Laves. Si bien, esto evita la necesidad de realizar tratamientos térmicos prolongados de homogenización, como los que se hacen para las aleaciones en bulto, es recomendable que en un trabajo posterior se evalúe el efecto de tratamientos térmicos cortos en las propiedades magnéticas y magnetocalóricas. Los análisis por difracción de rayos X y termomagnético sugieren que en todos los casos la estequiometría 1:2 se reprodujo en las cintas. Las cintas cristalizaron en una estructura cúbica tipo $MgCu_2$ (C15; grupo espacial $Fd-3m$). Con excepción del $TbNi_2$, el cual cristalizó en una estructura cúbica, la cual es una superestructura de las fases de Laves, con grupo espacial $F-43m$ (# 216). El valor determinado en todos los casos para el parámetro de celda a es consistente con lo reportado para muestras en bulto. Con excepción del $DyAl_2$, la temperatura de Curie T_C resultó, en

todos los casos, similar a la reportada en la literatura por otros autores para muestras policristalinas en bulto.

2. Las cintas recién solidificadas de los compuestos DyNi_2 , HoNi_2 y ErNi_2 mostraron valores superiores de $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$ según la dirección longitudinal con respecto a los reportados para aleaciones policristalinas en bulto. El análisis microestructural, estructural y la determinación de las isothermas de magnetización para polvos isotrópicos de cintas pulverizadas sugiere que este efecto resulta de la marcada anisotropía de la magnetización que presentan estos compuestos, combinado con la inducción de cierta textura cristalográfica según la dirección de formación de la cinta debido al método de fabricación empleado. En estos casos, los granos en las cintas muestran cierta tendencia al crecimiento direccional. Si el eje de fácil magnetización presenta cierta orientación preferencial según la dirección longitudinal, la variación de magnetización ΔM según esa dirección aumenta con el consiguiente aumento de las magnitudes que caracterizan el EMC en esa dirección. Teniendo en cuenta esto último, sería de interés que trabajos ulteriores aborden la optimización de las condiciones de síntesis con el objetivo de conseguir cintas con textura cristalográfica de los materiales estudiados, lo cual permitiría optimizar sus propiedades magnetocalóricas como refrigerantes magnéticos en el rango de las temperaturas criogénicas.

3. Las cintas recién solidificadas de los compuestos TbNi_2 , TbAl_2 , DyAl_2 , y ErAl_2 presentaron valores similares de $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$ y $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{peak}}$ con respecto a lo reportados

para aleaciones policristalinas en bulto. Sin embargo, para las cintas de TbAl₂ el valor de ΔT_{ad}^{peak} es superior a lo reportado para muestras en bulto.

4. El δT_{FWHM} (K) de las curvas de $\Delta S_M(T)$ y $\Delta T_{ad}(T)$, que describe el rango de temperatura de trabajo (dado por las temperaturas del foco frío y foco caliente, T_{hot} y la T_{cold}) resultó mayor para las cintas de los compuestos DyNi₂ y ErNi₂ y DyAl₂ con respecto a lo reportado para estos materiales en bulto. Esto resulta ventajoso en relación a su aplicación como refrigerantes magnéticos.

5. Para el compuesto bifásico magnetocalórico (0.4)DyNi₂ + (0.6)TbNi₂ se consiguieron valores de δT_{FWHM} y RC superiores con respecto a varios materiales que se han referido como buenos refrigerantes magnéticos en el rango de las temperaturas criogénicas. Su δT_{FWHM} es entre 2.0 y 1.5 veces mayor que los valores que presentan las cintas DyNi₂ y el TbNi₂, respectivamente. Se recomienda que en un trabajo posterior se evalúen las propiedades magnetocalóricas del mejor compuesto bifásico que se puede desarrollar basado en las cintas sintetizadas de los compuestos RAl₂.

ANEXO. PUBLICACIONES CIENTÍFICAS, PATENTES, TRABAJOS PRESENTADOS EN CONGRESOS CIENTÍFICOS Y DISTINCIONES.

A1. PUBLICACIONES CIENTÍFICAS DONDE SE RECOGEN RESULTADOS DE LA TESIS.

- [1] P. J. Ibarra-Gaytán, J. L. Sánchez Llamazares, Pablo Álvarez-Alonso, C. F. Sánchez-Valdés, Pedro Gorria, and J. A. Blanco, "Magnetic entropy table-like shape in RNi₂ composites for cryogenic refrigeration" J. Appl. Phys. Vol. **117**, (2015) 17C116. (DOI:10.1063/1.4915480).
- [2] J.L. Sánchez Llamazares, P. Ibarra-Gaytán, C.F. Sánchez-Valdés, P. Alvarez-Alonso, P. Gorria, J.A. Blanco, Magnetocaloric effect in RNi₂ Melt-spun ribbons (R= Dy, Tb)", 6th IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration Victoria, BC, 7-10 September 2014. ISBN: 978-2-362150-07-4, ISSN: 0151-1637.
- [3] P. Ibarra-Gaytán, C.F. Sánchez-Valdés, J.L. Sánchez Llamazares, P. Alvarez-Alonso, P. Gorria, J.A. Blanco, "Texture-induced enhancement of the magnetocaloric response in melt spun DyNi₂ ribbons", Appl. Phys. Lett. **103** (2013), 152401. (DOI: 10.1063/1.4824073).
- [4] J.L. Sánchez Llamazares, C.F. Sánchez-Valdés, P. Ibarra-Gaytán, P. Alvarez-Alonso, P. Gorria, J.A. Blanco, "Magnetic entropy change and refrigerant capacity of rapidly solidified TbNi₂ alloy ribbons", J. Appl. Phys. **113** (2013) 17A912. (DOI: 10.1063/1.4794988).

A2. OTRAS PUBLICACIONES CIENTÍFICAS REALIZADAS DURANTE EL DESARROLLO DE LA TESIS DOCTORAL.

- [1] Sudip Pandey, Abdiel Quetz, P.J. Ibarra-Gaytán, C.F. Sanchez-Valdes, Anil Aryal, Igor Dubenko, J.L. Sanchez Llamazares, Shane Stadler, Naushad Ali, “Magnetic, thermal, and magnetocaloric characterization of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{14.5}\text{B}_{0.5}$ alloys as-solidified ribbons”, *Adv. Mater. Lett.* **8** (2017). (DOI: 10.5185/amlett.2017.1452)
- [2] J.L. Sanchez Llamazares, Pablo Alvarez-Alonso, C.F. Sanchez-Valdes, P.J. Ibarra-Gaytan, J.A. Blanco, Pedro Gorria, Investigating the magnetic entropy change in single-phase Y_2Fe_{17} melt-spun ribbons, *C. App. Phys.* **16** (2016) 963(doi:10.1016/j.cap.2016.05.013).
- [3] Abdiel Quetz, Yury S. Koshkid'ko, Ivan Titov, Igor Rodionov, Sudip Pandey, Anil Aryal, Pablo J. Ibarra-Gaytan, Valery Prudnikov, Alexander Granovsky, Igor Dubenko, Tapas Samanta, J. Cwik, J.L. Sanchez Llamazares, Shane Stadler, E. Lahderanta, Naushad Ali, Giant reversible inverse magnetocaloric effects in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ Heusler alloys, *J. Alloys Comp.* **683** (2016) 139 (DOI:10.1016/j.jallcom.2016.05.106).
- [4] C. F. Sánchez-Valdés, P. J. Ibarra-Gaytán, J. L. Sánchez Llamazares, M. Ávalos-Borja, Pablo Álvarez-Alonso, Pedro Gorria, and J. A. Blanco, “Enhanced refrigerant capacity in two-phase nanocrystalline/amorphous NdPrFe_{17} melt-spun ribbons”, *Appl. Phys. Lett.* **104** (2014), 212401 (DOI: 10.1063/1.4879544).

A3. PATENTES SOLICITADAS.

[1] Titulo: Aleación de Disproseo-Níquel en forma de cinta y método de síntesis.

Expediente: MX/a/2013/012258.

[2] Titulo: Magnetocaloric material based on NdPrFe₁₇ with improved properties.

Numero de aplicación en USA: 61/923,962.

A4. TRABAJOS PRESENTADOS EN CONGRESOS CIENTIFICOS.

[1] **XI-Latin American Workshop on Magnetism, Magnetic Materials and their applications, Playa del Carmen, Quintana Roo, Mexico, Noviembre 13-18, 2016.**

P. J. Ibarra-Gaytán, J.L. Sánchez Llamazares, C.F. Sánchez-Valdés, Pablo Álvarez-Alonso, "Magnetocaloric effect in RNi₂ (R= Er, Ho) melt-spun ribbons". Tipo de presentacion: poster.

[2] **XXV International Materials Research Congress 2016 (IMRC 2016), Cancún, México, August 14-19, 2016.**

(a) P. J. Ibarra-Gaytán, J. L. Sánchez Llamazares, C. F. Sánchez-Valdés, Pablo Álvarez-Alonso, " Synthesis and magneto-structural characterization of HoNi₂ alloy ribbons". Tipo de presentacion: poster.

(b) A. Quetz, C.F. Sánchez-Valdés, P.J. Ibarra-Gaytán, S. Pandey, A. Aryal, I. Dubenko, J.L. Sánchez Llamazares, T. Samanta, S.Stadler, and N. Ali, Structural, Thermal and magnetocaloric characterization of Ni₅₀Mn₃₅In_{14.5}B_{0.5} as-solidified ribbons.

[3] **13th Joint MMM-Intermag Conference, San Diego, California, USA, Enero 11-15, 2016.**

J.L. Sanchez Llamazares, P. Alvarez-Alonso, C.F. Sánchez-Valdés, P.J. Ibarra-Gaytán, J.A. Blanco and P. Gorria, “Magnetocaloric behavior and enhanced refrigerant capacity of melt-spun R_2Fe_{17} ribbons”. Tipo de presentacion: Poster.

[4] **XXIV International Materials Research Congress 2015 (IMRC 2015), Cancún, México, August 16-20, 2015.**

(a) C. F. Sánchez-Valdés, P. J. Ibarra-Gaytán, J. L. Sánchez Llamazares, Pablo Álvarez-Alonso, Pedro Gorria, and J. A. Blanco, “Magnetocaloric response of Y_2Fe_{17} melt-spun and annealed alloy ribbons. Tipo de presentacion: poster.

(b) P. J. Ibarra-Gaytan, J.L. Sánchez Llamazares, C.F. Sánchez-Valdes, Pablo Álvarez, P. Gorria, and J. A. Blanco, “ A two phase magnetocaloric composite based on melt-spun ribbons of the $DyNi_2$ and $TbNi_2$ Laves phases. Tipo de presentacion: poster.

(c) J. L. Sánchez Llamazares, C. F. Sánchez-Valdés, P. J. Ibarra-Gaytán¹, Pablo Álvarez-Alonso³ and Pedro Gorria. “ Synthesis, structural, magnetic and magnetocaloric characterization of Nd_2Fe_{17} melt-spun ribbons. Tipo de presentacion: poster.

[5] **The 59th Annual Magnetism and Magnetic Materials (MMM) Conference (Nov-2014, Honolulu, Hawaii).**

P. J. Ibarra-Gaytán, J. L. Sánchez Llamazares, Pablo Álvarez-Alonso, C. F. Sánchez-Valdés, Pedro Gorria, and J. A. Blanco, “Magnetic entropy table-like shape in RNi_2 composites for cryogenic refrigeration”. Tipo de Presentación: oral.

[6] **6th IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration Victoria, BC, 7-10 September 2014.**

J.L. Sánchez Llamazares, P. J. Ibarra-Gaytán, C.F. Sánchez-Valdés, Pablo Álvarez-Alonso, P. Gorria, and J.A. Blanco. “Magnetocaloric effect in RNi_2 melt-spun ribbons (R= Dy, Tb)”. Tipo de presentación: poster.

[7] XXIII International Materials Research Congress 2014 (IMRC 2014), Cancún, México, August 17-21, 2014.

(a) P. J. Ibarra-Gaytán, J.L. Sánchez Llamazares, C.F. Sánchez-Valdés, Pablo Álvarez-Alonso, P. Gorria, and J.A. Blanco. “Magnetocaloric characterization of $DyNi_2$ melt-spun ribbons”. Tipo de presentación: poster.

(b) P. J. Ibarra-Gaytán, J.L. Sánchez Llamazares, C.F. Sánchez-Valdés, Pablo Álvarez-Alonso, P. Gorria, and J.A. Blanco. “Synthesis and magneto-structural characterization of rapidly solidified $DyAl_2$ alloy ribbons”. Tipo de presentación: poster.

(c) C. F. Sánchez-Valdés, P. J. Ibarra-Gaytán, J. L. Sánchez Llamazares, M. Ávalos-Borja, Pablo Álvarez-Alonso, Pedro Gorria, and J. A. Blanco. “Phase composition and magnetocaloric behavior of $NdPrFe_{17}$ melt-spun ribbons”. Tipo de presentación: poster.

(d) C. F. Sánchez-Valdés, P. J. Ibarra-Gaytán, J. L. Sánchez Llamazares, Pablo Álvarez-Alonso, Pedro Gorria, and J. A. Blanco. “Magnetocaloric behavior of Y_2Fe_{17} melt-spun ribbons”. Tipo de presentación: poster.

[8] 13th International Conference on Modern Materials and Technologies (CIMTEC 2014), Terme, Tuscany, Italy, June 8-20, 2014.

Pedro Gorria, J.L. Sánchez Llamazares, P. J. Ibarra-Gaytan, C. F. Sánchez-Valdés, P. Alvarez-Alonso, and J.A. Blanco. “Enhanced refrigeration capacity in RNi_2 polycrystalline ribbons fabricated by melt spinning”. Tipo de Presentación: oral.

[9] **XXII International Materials Research Congress 2013 (IMRC 2013), Cancún, México, August 11-15, 2013.**

(a) P.J. Ibarra-Gaytán, J.L. Sánchez Llamazares, C.F. Sánchez-Valdes, P. Álvarez, P. Gorria, J.A. Blanco, “Magneto-structural and magnetocaloric characterization of as-quenched TbNi₂ melt spun ribbons”. Tipo de presentación: poster.

(b) P.J. Ibarra-Gaytan, J.L. Sánchez Llamazares, C.F. Sánchez-Valdes, Pablo Álvarez, P. Gorria, J.A. Blanco, “Synthesis and magneto-structural characterization of rapidly solidified DyNi₂ alloy ribbons”, Tipo de presentación: poster.

[10] **12th Joint MMM/Intermag Conference, Chicago, Illinois, USA, Enero 14-18, 2013.**

J.L. Sánchez Llamazares, C.F. Sánchez-Valdés, P. Ibarra-Gaytán, P. Alvarez, P. Gorria, J.A. Blanco, “Magnetic entropy change and refrigerant capacity of rapidly solidified TbNi₂ alloy ribbons”. Tipo de presentación: poster.

A5. DISTINCIONES

Candidato a investigador nacional

Institución otorgante: Sistema Nacional de Investigadores.

Descripción de la distinción: Durante el periodo de enero de 2015 al 31 de diciembre de 2017 en reconocimiento a su capacidad para realizar investigación científica. **Número de expediente:** 63615.