



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

**POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

**Síntesis y caracterización de aleaciones magnetocalóricas  
 $\text{HoB}_2$  y  $\text{Ho}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_2$  para la licuefacción de hidrógeno**

Tesis que presenta

**Luis Guillermo Escobedo Valadez**

Para obtener el grado de

**Maestro en Nanociencias y Materiales**

Director de la Tesis:

**Dr. José Luis Sánchez Llamazares**

San Luis Potosí, S.L.P., 05 de julio de 2024



## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Síntesis y caracterización de aleaciones magnetocalóricas HoB<sub>2</sub> y Ho<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>B<sub>2</sub> para la licuefacción de hidrógeno**” presentada para obtener el Grado de Maestro en Nanociencias y Materiales fue elaborada por Luis Guillermo Escobedo Valadez y aprobada el **05 de julio de 2024** 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. David Ríos Jara**

Miembro del Comité Tutorial

---

**Dr. Horacio Flores Zúñiga**

Miembro del Comité Tutorial

---

**Dr. Sergio Díaz Castañón**

Miembro del Comité Tutorial

---

**Dr. Jonathan Zamora Mendieta**

Miembro del Comité Tutorial

---

**Dr. José Luis Sánchez Llamazares**

Director de la tesis



## Créditos Institucionales

El trabajo que conllevó el desarrollo de esta tesis fue hecho en las instalaciones de la División de Materiales Avanzados (DMAv) y el Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C. (IPICYT). El mismo se desarrolló bajo la dirección del Dr. José Luis Sánchez Llamazares.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) (No. de registro 827370). Este trabajo forma parte del proyecto de Ciencia de Frontera, CF-2023-I-2143, financiado por CONAHCYT, que dirige el Dr. José Luis Sánchez Llamazares. El proyecto se titula “*Materiales magnetocalóricos anisotrópicos para la licuefacción de hidrógeno*”.

Esta tesis recibió apoyo de los técnicos académicos Dr. Ignacio Guadalupe Becerril Juárez y M.C Beatriz Adriana Rivera Escoto.

Página en Blanco que se va a utilizar para colocar la copia del acta de examen.

## **Dedicatorias**

A mis padres, Luis Guillermo Escobedo Torres y María Del Socorro Valadez Castrejón, que me han cuidado y apoyado incondicionalmente desde el día que nací y quienes siempre me han dado todo lo que tienen a su alcance para mi desarrollo personal y académico. Han sido y siempre serán una parte fundamental en mi vida, gracias a ustedes estoy aquí y son la motivación de mi día a día. A mis hermanas, Claudia Guadalupe Escobedo Valadez y Edith del Carmen Escobedo Valadez. Les agradezco las facilidades que me han brindado para establecerme en esta ciudad.

A mi asesor, el Dr. José Luis Sánchez Llamazares, por su paciencia y conocimientos otorgados.

## Agradecimientos

A mi asesor, el Dr. José Luis Sánchez Llamazares, investigador Titular nivel C de la DMA del IPICYT e Investigador Nacional Emérito del CONAHCYT, por las ideas aportadas durante el desarrollo del presente trabajo y su apoyo teórico y por ser quien dirige el proyecto de Ciencia de Frontera, CF-2023-I-2143, financiado por CONAHCYT.

De igual manera agradezco al Dr. Jonathan Zamora Mendieta, por su apoyo en el laboratorio, en la redacción de este documento y por los consejos profesionales y personales que me brindó.

Agradezco a los miembros del Comité Tutoral: los doctores David Ríos Jara, Horacio Flores Zúñiga, Sergio Díaz Castañón y Jonathan Zamora Mendieta por el seguimiento durante el desarrollo de este trabajo, el tiempo dedicado a leer este trabajo y por aportar sus valiosas observaciones.

Al LINAN y la División de Materiales Avanzados por facilitar el uso de sus instalaciones y equipos para la síntesis y caracterización de las aleaciones  $\text{HoB}_2$  y  $\text{Ho}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_2$ . Asimismo, agradezco a los técnicos adscritos a este laboratorio nacional, el Dr. Ignacio Guadalupe Becerril Juárez y la M.C Beatriz Adriana Rivera Escoto.

A mis compañeros de laboratorio Rubén, Mauricio y David, por ayudarme siempre que me surgían preguntas.

A todas las personas que hicieron posible que este trabajo.

También agradezco al CONAHCYT, por la beca de maestría otorgada durante mi estadía en el IPICYT.

# CONTENIDO

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

<b>INTRODUCCIÓN.</b> .....	1
Referencias bibliográficas. ....	5
<b>CAPÍTULO 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.</b> .....	10
<b>1.1</b> Efecto magnetocalórico. Aspectos termodinámicos. ....	11
<b>1.2</b> Determinación de las curvas $\Delta S_M(T)$ y $\Delta T_{ad}(T)$ . ....	15
1.2.1 Determinación de las curvas $\Delta S_M(T)$ y $\Delta T_{ad}(T)$ a partir de $C_p$ . ....	16
1.2.2 Determinación de la curva $\Delta S_M(T)$ a partir de mediciones de magnetización. ....	17
<b>1.3</b> Compuesto intermetálico $\text{HoB}_2$ : estructura cristalina, microestructura, propiedades magnéticas, magnetocalóricas y métodos de síntesis. ....	19
1.3.1 Estructura cristalina y propiedades magnéticas intrínsecas. ....	19
1.3.2 Propiedades magnetocalóricas. ....	25
1.3.3 Síntesis de las aleaciones $\text{HoB}_2$ . ....	28
<b>1.4</b> Referencias Bibliográficas. ....	29

<b>CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.</b> .....	36
2.1. Síntesis de aleaciones mediante fundición por arco eléctrico. ....	36
2.2 Difracción de Rayos X: análisis de fases. ....	39
2.3 Análisis microestructural y de composición química elemental: microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de rayos X. ....	41
2.4 Mediciones de magnetización mediante la técnica de magnetometría vibracional. ....	43
2.5 Referencias bibliográficas. ....	45
<b>CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.</b> .....	48
3.1 Efecto del exceso de RE (5 % wt.) en la composición de fases de las aleaciones HoB <sub>2</sub> y Ho <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.2</sub> B <sub>2</sub> . ....	48
3.1.1 Difracción de Rayos X (DRX). ....	48
3.1.2 Análisis microestructural. ....	51
3.1.3 Análisis termomagnético. ....	54
3.2 Propiedades magnetocalóricas. ....	58
3.3 Referencias bibliográficas. ....	65
	68
<b>CONCLUSIONES.</b> .....	

## Resumen

### Síntesis y caracterización de aleaciones magnetocalóricas HoB<sub>2</sub> y Ho<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>B<sub>2</sub> para la licuefacción de hidrógeno

La transición hacia una sociedad que utilice energías limpias ha colocado al hidrógeno como un fuerte candidato a sustituir los combustibles fósiles. Sin embargo, su utilización y manejo requiere de tecnologías que consigan licuarlo para usarlo y transportarlo eficientemente. En este sentido las aleaciones que presentan transición de fase magnética de segundo orden y elevado efecto magnetocalórico en temperaturas cercanas a su licuefacción ( $\sim 20$  K) resultan de gran interés. La presente tesis aborda la síntesis de las aleaciones Ho<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>B<sub>2</sub>, con  $x = 0.0$  y  $0.2$ , obtenidas mediante la fundición por arco eléctrico bajo atmósfera de Ar, así como su caracterización estructural, magnética y magnetocalórica. Se subraya la dificultad que supone la síntesis debido a la diferencia de densidad y de punto de fusión que presentan el B y los elementos de tierra rara empleados. La fase principal que se forma en ambas aleaciones muestra una estructura cristalina hexagonal (con grupo espacial *P6/mmm*) y es ferromagnética, con una temperatura de Curie,  $T_C$ , de 15.8 K y 24.8 K para las aleaciones HoB<sub>2</sub> y Ho<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>B<sub>2</sub>, respectivamente. Tanto los análisis por difracción de rayos X como las imágenes por microscopía electrónica de barrido muestran que la fase hexagonal coexiste con el HoB<sub>4</sub> como fase secundaria. Esta última posee estructura tetragonal (con grupo espacial *P4/mbm*) y presenta transición antiferromagnética a una temperatura de Néel 7.1 K. El mapeo químico elemental confirmó la distribución homogénea de los elementos en las aleaciones. Ambas aleaciones muestran elevados valores de variación de entropía magnética máxima ( $|\Delta S_M|^{\max}$ ) y capacidad de refrigeración ( $RC$ ) a una variación de campo de 5.0 T. Para la aleación HoB<sub>2</sub>  $|\Delta S_M|^{\max} = 39.3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  y  $RC = 804 \text{ J kg}^{-1}$ , mientras que para la aleación Ho<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>B<sub>2</sub>,  $|\Delta S_M|^{\max} = 28.0 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  y  $RC = 819 \text{ J kg}^{-1}$ . Estos valores que son comparables con los que están reportados en la literatura para ambas aleaciones.

**Palabras clave:** efecto magnetocalórico; fundición por arco eléctrico; aleaciones basadas en tierras raras; propiedades estructurales y magnéticas.

## Abstract

### Synthesis and characterization of magnetocaloric $\text{HoB}_2$ and $\text{Ho}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_2$ alloys for hydrogen liquefaction

The transition towards a society that uses clean energies has positioned hydrogen as a strong candidate to replace fossil fuels. However, its use and handling demand technologies for its liquefaction and efficient use and transportation. In this regard, alloys exhibiting second-order magnetic phase transition and high magnetocaloric effect at temperatures close to the liquefaction point ( $\sim 20$  K) are of great interest. This thesis addresses the synthesis of  $\text{Ho}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_2$  alloys, with  $x= 0.0$  and  $0.2$ , prepared through Ar arc melting and their structural, magnetic, and magnetocaloric characterization. We underline the difficulty in synthesizing these alloys which arises from the significant difference in density and melting point between B and the rare earth elements. The main phase formed in both alloys shows a hexagonal crystal structure with space group  $P6/mmm$ . It is ferromagnetic, with a Curie temperature  $T_C$ , of 15.8 K and 24.8 K for the  $\text{HoB}_2$  and the  $\text{Ho}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_2$  alloy, respectively. Both, X-ray diffraction analysis and scanning electron spectroscopy images show that the hexagonal phase coexists with the secondary phase  $\text{HoB}_4$ . This phase is antiferromagnetic below 7.1 K and shows a tetragonal crystal structure (with space group  $P4/mbm$ ). Elemental mappings confirmed the homogeneous distribution of elements in the alloys. Both alloys show high values of maximum magnetic entropy variation ( $|\Delta S_M|^{\max}$ ) and refrigerant capacity ( $RC$ ) at a field variation of 5.0 T. For the  $\text{HoB}_2$  alloy,  $|\Delta S_M|^{\max} = 39.3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  and  $RC = 804 \text{ J kg}^{-1}$ , while for the  $\text{Ho}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_2$  alloy,  $|\Delta S_M|^{\max} = 28.0 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  and  $RC = 819 \text{ J kg}^{-1}$ . These values are comparable to those reported in the literature for both alloys.

**Keywords:** magnetocaloric effect, arc melting furnace, rare-earth based alloys; structural and magnetic properties.

## INTRODUCCIÓN.

Los sistemas de refrigeración son parte indispensable del día a día en la vida humana, tanto así que en la cotidianidad es un aspecto que se da por hecho. Su importancia es tal que en la actualidad el 40% de consumo eléctrico mundial es atribuido a la refrigeración de espacios [1].

El proceso que más se utiliza en la actualidad en los sistemas de refrigeración es el clásico ciclo de compresión y expansión de gases. Sin embargo, esta tecnología ha alcanzado su límite de eficiencia energética. Los mejores refrigeradores comerciales alcanzan alrededor de un 40 % de la eficiencia ideal del ciclo Carnot [2]. Además, estos emplean como gases refrigerantes clorofluorocarbonos (CFCs) e hidroc fluorocarbonos (HCFCs), entre otros gases, que son contaminantes para el medio ambiente [3,4] ya que atacan la capa de ozono reduciéndola, lo que contribuye al calentamiento global. Los protocolos de Montreal (1987) y de Kyoto (1997) centran sus esfuerzos en la reducción y el cese del uso de este tipo de gases [3,4]. Por otra parte, estos sistemas requieren de un compresor que produce cierto nivel de ruido durante su funcionamiento [5,6]. Los dos primeros factores han motivado que en las últimas décadas se proponga el desarrollo de nuevas tecnologías de refrigeración que sean más amigables con el medio ambiente y de mayor eficiencia energética. Entre ellas, la más destacada es la refrigeración magnética que utiliza un sólido como refrigerante. Aunque esta tecnología se encuentra aún en desarrollo, el hecho de que sea alrededor de un 30% más eficiente que la refrigeración convencional [7], así como limpia y silenciosa [3–9], la hace una apuesta promisoría.

La refrigeración magnética está basada en el efecto magnetocalórico (“*Magnetocaloric Effect*”, MCE, por sus siglas en inglés), fenómeno físico descrito por Pierre Weiss y Auguste Piccard en 1917 durante su estudio de la magnetización en función de la temperatura y del campo magnético alrededor de la transición de fase ferromagnética del Ni metálico [10]. El MCE se refiere al calentamiento o enfriamiento de un material ferromagnético en condiciones adiabáticas cuando se

expone a una variación de campo magnético externo  $\mu_0\Delta H$ . Este fenómeno está descrito por dos cantidades físicas, a saber, la variación de temperatura adiabática,  $\Delta T_{ad}$  y la variación de entropía magnética,  $\Delta S_M$ , que se miden en función de la temperatura para una variación dada de campo magnético [10–12]. Dado que los materiales ferromagnéticos experimentan transición de fase magnética de segundo orden, estas cantidades siempre alcanzan sus valores máximos a la temperatura de Curie ( $T_C$ ); es decir, a  $T = T_C$  se tiene que  $|\Delta S_M(T_C, \mu_0\Delta H)| = |\Delta S_M|^{max}$  y  $|\Delta T_{ad}(T_C, \mu_0\Delta H)| = |\Delta T_{ad}|^{max}$ . En otras palabras, la  $T_C$  es en principio la temperatura de trabajo ideal de un material magnetocalórico ferromagnético [12,13].

La refrigeración magnética puede destinarse a: (i) la climatización de espacios, refrigeradores para alimentos y preservación de órganos, entre otros [14–16]; (ii) conseguir temperaturas criogénicas para la licuefacción de gases [5]. El presente trabajo se enfoca en el estudio de materiales para esto último. En particular, a la investigación de materiales ferromagnéticos con elevado MCE en el intervalo de temperatura de licuefacción del hidrógeno,  $H_2$  ( $\sim 20$  K) [11,12,17–19].

Entre el 60 % y 70 % de los gases de efecto invernadero (vapor de agua,  $CO_2$ ,  $N_2O$ ,  $O_3$ ,  $CH_4$ ) son producidos por sectores y actividades que emplean combustibles fósiles, tales como el transporte y la generación de electricidad, entre otros [20]. Por ello, es esencial la búsqueda de un combustible sustituto que no contamine el medio ambiente. En tal sentido, una de las propuestas más prometedoras es el uso del hidrógeno, debido a su abundancia y a que se puede obtener a partir del agua. Por otro lado, cuando combustiona forma vapor de agua lo que lo clasifica como uno de los mejores recursos de energía limpia que existen [5,17,21]. Sin embargo, dada su baja densidad en estado gaseoso ( $0,0899$  kg/m<sup>3</sup> versus  $70,8$  kg/m<sup>3</sup> en estado líquido a  $20$  K), su uso requiere la tecnología e infraestructura necesaria para su licuefacción, así como para su almacenamiento y transporte en estado líquido [11,17]. Además, su manejo es más práctico en estado líquido que gaseoso. Para su licuefacción se requiere de varios ciclos sucesivos de enfriamiento desde temperatura ambiente. Tomando como temperatura base la temperatura de licuefacción del nitrógeno ( $77$  K). El  $H_2$  debe ser enfriado hasta su temperatura de

licuefacción (20 K) [17]. El desarrollo de sistemas de refrigeración magnética orientados a la licuefacción de este gas ha sido objeto de gran interés en los últimos años [12,17,18,22–24].

En este contexto, las aleaciones ferromagnéticas basadas en elementos de tierra rara (“*Rare Earth*”, RE, por sus siglas en inglés) son fuertes candidatas como refrigerantes sólidos para sistemas de licuefacción de hidrógeno. Estas se caracterizan por presentar altos valores de  $|\Delta S_M(T)|^{\max}$  y  $|\Delta T_{ad}(T)|^{\max}$ , lo que se debe tanto a los elevados momentos magnéticos de estos elementos (que originan una elevada magnetización de saturación,  $M_s$  [5,19]), como a los valores moderados de calor específico,  $C_p$ . Por otro lado, varias familias de materiales presentan una  $T_C$  que se aproxima, o se puede ajustar las mediante sustituciones adecuadas, al punto de ebullición del hidrógeno ( $\sim 20$  K) [25]. Dado que la mayoría presenta transición de fase magnética de segundo orden [13], el efecto magnetocalórico es, por definición, reversible [11,13].

En 2020 mediante un modelo de aprendizaje automático (“*Machine Learning*”, ML por sus siglas en inglés) alimentado con datos reportados en la literatura, seguido de la síntesis, se reportó el potencial del compuesto binario ferromagnético HoB<sub>2</sub> como refrigerante para la licuefacción de H<sub>2</sub> [18]. Este presenta estructura cristalina hexagonal, perteneciente al grupo espacial  $P6/mmm$ , y una  $T_C$  de 15 K. Para el mismo se han reportado valores de  $|\Delta S_M(T)|^{\max} = 40.1 \text{ J Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  y  $|\Delta T_{ad}(T)|^{\max} = 12 \text{ K}$  a una variación de campo magnético externo de 5.0 T [18]. El HoB<sub>2</sub> es el material con el MCE más alto reportado hasta la fecha y su  $T_C$  es cercana al punto de ebullición del hidrógeno. A partir de entonces se ha publicado una serie de trabajos acerca del HoB<sub>2</sub>, en los que el único método de síntesis empleado ha sido la fundición por arco eléctrico en atmósfera controlada de argón (Ar). En los mismos, la fase hexagonal coexiste con el HoB<sub>4</sub> como fase secundaria [18,23,24,26–30]. En uno de estos trabajos [26], se reporta que con la sustitución parcial del Ho por el Gd se disminuye, e incluso suprime, la fase secundaria HoB<sub>4</sub>. Estos autores estudiaron la serie Ho<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>B<sub>2</sub> con  $0.1 \leq x \leq 0.4$ . Sin embargo, a medida que aumenta  $x$  se reduce  $|\Delta S_M|^{\max}$ . En dicho trabajo se reportó que a partir de  $x = 0.2$

desaparece la fase secundaria  $\text{HoB}_4$  y para esta composición (esto es,  $\text{Ho}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_2$ ) el valor de la variación de entropía magnética máxima se mantiene elevado  $|\Delta S_M(T)|^{\text{max}} = 30.6 \text{ J Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , y la curva  $\Delta S_M(T)$  se ensancha dando lugar a una mayor capacidad de refrigeración,  $RC$  (en comparación con lo obtenido para el  $\text{HoB}_2$ ). Estas razones motivaron la inclusión de esta aleación como parte del presente trabajo de tesis.

Dado el interés actual en el  $\text{HoB}_2$  y las aleaciones derivadas de este compuesto binario, el presente trabajo se enfoca tanto en su síntesis mediante la fundición por arco eléctrico en atmósfera controlada de argón como en la de la aleación  $\text{Ho}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_2$ . Para ambas se presenta la caracterización estructural, magnética y magnetocalórica. Por lo tanto, el objetivo general de esta tesis es el de sintetizar las aleaciones  $\text{HoB}_2$  y  $\text{Ho}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_2$  mediante fundición por arco eléctrico con la menor cantidad posible de fases secundarias y caracterizar sus propiedades magneto-estructurales y magnetocalóricas (MC) buscando reproducir, para estas ambas propiedades similares a las reportadas en la literatura por otros autores. Las técnicas de caracterización empleadas fueron: i) difracción de rayos X para determinar fases cristalinas presentes; ii) microscopía electrónica de barrido para observar sus características microestructurales, y; iii) magnetometría vibracional para determinar curvas termomagnéticas e isothermas de magnetización (estas últimas para calcular las curvas  $\Delta S_M(T)$ ).

El presente trabajo es el punto de partida para en el futuro cercano abordar la síntesis de estas aleaciones mediante otras técnicas, como, por ejemplo, temple rotatorio y su consolidación mediante la sinterización por chispa y plasma ("*Spark plasma sintering*", SPS por sus siglas en inglés). La síntesis por enfriamiento ultrarrápido podría ser una vía para reducir la presencia de la fase  $\text{HoB}_4$ . Varios trabajos demuestran que mediante esta técnica es posible obtener directamente cintas con una sola fase cristalina de varias familias de aleaciones basadas en elementos de tierra rara [31,32]. Incluso, con frecuencia se consiguen mejores valores de  $|\Delta S_M(T)|^{\text{max}}$  que los reportados para sus contrapartes en bulto. Por su

parte, la técnica de SPS permitiría obtener un consolidado conservando las propiedades del precursor utilizado.

El presente trabajo se ha estructurado como sigue:

- Primero, se da la presente **Introducción**.
- **Capítulo 1.** Se presenta una revisión bibliográfica en la que se definen conceptos básicos relacionados al MCE. En particular, se aborda cómo se determinan las curvas de variación de entropía magnética en función de la temperatura,  $\Delta S_M(T)$ , a partir de mediciones de magnetización y los parámetros significativos derivados de las mismas que caracterizan al material como refrigerante. De igual manera, se trata el potencial de los refrigerantes magnéticos para licuar hidrógeno, con énfasis en el HoB<sub>2</sub> y se resumen los resultados reportados acerca de su estructura cristalina, propiedades magnéticas y magnetocalóricas, así como los métodos empleados para su síntesis.
- **Capítulo 2. Técnicas experimentales.** En esta sección se detalla el proceso de síntesis seguido para obtener las aleaciones estudiadas, así como las técnicas y equipos empleados para las caracterizaciones estructural, microestructural y magnética.
- **Capítulo 3. Resultados y Discusión.** Se presenta la caracterización de las aleaciones HoB<sub>2</sub> y Ho<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>B<sub>2</sub> a las que se ha adicionado un 5 % de excedente en peso de RE. Los resultados obtenidos se comparan con los datos reportados en la literatura.
- **Conclusiones.** En esta sección se condensan los resultados más relevantes derivados del presente trabajo y se esbozan las perspectivas para darle continuidad.

Las magnitudes físicas reportadas en este documento se expresan en el Sistema Internacional de Unidades (SI).

## Referencias bibliográficas.

- [1] P. Hameed Shaikh, N. Bin Mohd Nor, P. Nallagownden, I. Elamvazuthi, T. Ibrahim, **A review on optimized control systems for building energy and comfort management of smart sustainable buildings**, Renewable and Sustainable Energy Reviews 34 (2014) 409–429. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.03.027>
- [2] H. Zhang, R. Gimaev, B. Kovalev, K. Kamilov, V. Zverev, A. Tishin, **Review on the materials and devices for magnetic refrigeration in the temperature range of nitrogen and hydrogen liquefaction**, Physica B Condens Matter 558 (2019) 65–73. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.01.035>
- [3] O. Sari, M. Balli, **From conventional to magnetic refrigerator technology**, International Journal of Refrigeration 37 (2014) 8–15. <https://doi.org/10.1016/J.IJREFRIG.2013.09.027>
- [4] A. Kitanovski, J. Tušek, U. Tomc, U. Plaznik, M. Ožbolt, A. Poredoš, **Magnetocaloric energy conversion from theory to applications**, Springer International Publishing, 1 2015, pp 8–15. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-08741-2>
- [5] H. Zhang, R. Gimaev, B. Kovalev, K. Kamilov, V. Zverev, A. Tishin, **Review on the materials and devices for magnetic refrigeration in the temperature range of nitrogen and hydrogen liquefaction**, Physica B: Condensed Matter, 558 (2019) 65–73. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.01.035>
- [6] J.Y. Law, L.M. Moreno-Ramírez, Á. Díaz-García, V. Franco, **Current perspective in magnetocaloric materials research**, J Appl Phys 133 (2023) 040903. <https://doi.org/10.1063/5.0130035>
- [7] N.A. De Oliveira, P.J. Von Ranke, **Theoretical aspects of the magnetocaloric effect**, Phys Rep 489 (2010) 89–159. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.12.006>
- [8] O. Chdil, M. Bikerouin, M. Balli, O. Mounkachi, **New horizons in magnetic refrigeration using artificial intelligence**, Appl Energy 335 (2023) 120773. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2023.120773>
- [9] B. Dinesh, M.S. Manikanta, T.D. Kumar, N.A. Mezaal, K. V Osintsev, T.B. Zhirgalova, **Review of magnetic refrigeration system as alternative to conventional refrigeration system**, IOP Conf Ser Earth Environ Sci 87 (2017) 032024. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/87/3/032024>
- [10] P. Weiss, A. Piccard, **Le phénomène magnétocalorique**, Journal de Physique Théorique et Appliquée 7 (1917) 103–109. <https://doi.org/10.1051/JPHYSTAP:019170070010300>

- [11] L.M. Moreno-Ramírez, J.Y. Law, Á. Díaz-García, V. Franco, **Advanced Magnetocaloric Materials**, in: Encyclopedia of Materials: Electronics, Elsevier, 2023: pp. 616–632. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819728-8.00068-1>
- [12] W. Liu, E. Bykov, S. Taskaev, M. Bogush, V. Khovaylo, N. Fortunato, A. Aubert, H. Zhang, T. Gottschall, J. Wosnitza, F. Scheibel, K. Skokov, O. Gutfleisch, **A study on rare-earth Laves phases for magnetocaloric liquefaction of hydrogen**, Appl Mater Today 29 (2022) 101624. <https://doi.org/10.1016/J.APMT.2022.101624>
- [13] T. Gottschall, K.P. Skokov, M. Fries, A. Taubel, I. Radulov, F. Scheibel, D. Benke, S. Riegg, O. Gutfleisch, **Making a cool choice: the materials library of magnetic refrigeration**, Adv Energy Mater 9 (2019) 1901322. <https://doi.org/10.1002/aenm.201901322>
- [14] L.T. Kuhn, N. Pryds, C.R.H. Bahl, A. Smith, **Magnetic refrigeration at room temperature – from magnetocaloric materials to a prototype**, J Phys Conf Ser 303 (2011) 012082. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/303/1/012082>
- [15] C. Aprea, A. Greco, A. Maiorino, C. Masselli, **Magnetic refrigeration: an eco-friendly technology for the refrigeration at room temperature**, J Phys Conf Ser 655 (2015) 012026. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/655/1/012026>
- [16] M. Hicks, A. Hing, L. Gao, J. Ryan, P.S. Macdonald, **Organ preservation, methods in molecular biology** 333 (2006) 331–374. <https://doi.org/10.1385/1-59745-049-9:331>
- [17] T. Numazawa, K. Kamiya, T. Utaki, K. Matsumoto, **Magnetic refrigerator for hydrogen liquefaction**, Cryogenics (Guildf) 62 (2014) 185–192. <https://doi.org/10.1016/J.CRYOGENICS.2014.03.016>
- [18] P.B. de Castro, K. Terashima, T.D. Yamamoto, Z. Hou, S. Iwasaki, R. Matsumoto, S. Adachi, Y. Saito, P. Song, H. Takeya, Y. Takano, **Machine-learning-guided discovery of the gigantic magnetocaloric effect in HoB<sub>2</sub> near the hydrogen liquefaction temperature**, NPG Asia Mater 12 (2020) 35. <https://doi.org/10.1038/s41427-020-0214-y>
- [19] L. Li, M. Yan, **Recent progresses in exploring the rare earth based intermetallic compounds for cryogenic magnetic refrigeration**, J Alloys Compd 823 (2020) 153810. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2020.153810>
- [20] V. Romanov, Greenhouse Gases and Clay Minerals, in: R. Dilmore, L. Zhang, **Greenhouse gases and their role in climate change**, first ed., Springer Cham, Pittsburgh, 2018, pp. 15–32. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-12661-6>
- [21] G. Squadrito, G. Maggio, A. Nicita, **The green hydrogen revolution**, Renew Energy 216 (2023) 119041. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2023.119041>

- [22] Julia Lyubina, **Magnetocaloric Materials**, in: Arcady Zhukov, *Novel Functional Magnetic Materials*, first ed., Springer Link, San Sebastian, 2016: p. 115–118. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-319-26106-5>
- [23] T.D. Yamamoto, H. Takeya, A.T. Saito, K. Terashima, P. Baptista de Castro, T. Numazawa, Y. Takano, **Gas-atomized particles of giant magnetocaloric compound HoB<sub>2</sub> for magnetic hydrogen liquefiers**, *Appl Phys A Mater Sci Process* 127 (2021) 301. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04458-0>
- [24] N. Terada, H. Mamiya, H. Saito, T. Nakajima, T.D. Yamamoto, K. Terashima, H. Takeya, O. Sakai, S. Itoh, Y. Takano, M. Hase, H. Kitazawa, **Crystal electric field level scheme leading to giant magnetocaloric effect for hydrogen liquefaction**, *Commun Mater* 4 (2023) 13. <https://doi.org/10.1038/s43246-023-00340-z>
- [25] V. Franco, J.S. Blázquez, J.J. Ipus, J.Y. Law, L.M. Moreno-Ramírez, A. Conde, **Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices**, *Prog Mater Sci* 93 (2018) 112–232. <https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2017.10.005>
- [26] P. Baptista de Castro, K. Terashima, T.D. Yamamoto, S. Iwasaki, A.T. Saito, R. Matsumoto, S. Adachi, Y. Saito, M. ElMassalami, H. Takeya, Y. Takano, **Enhancement of giant refrigerant capacity in Ho<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>B<sub>2</sub> alloys (0.1 ≤ x ≤ 0.4)**, *J Alloys Compd* 865 (2021) 158881. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158881>
- [27] N. Terada, K. Terashima, P. Baptista De Castro, C. V Colin, H. Mamiya, T.D. Yamamoto, H. Takeya, O. Sakai, Y. Takano, H. Kitazawa, **Relationship between magnetic ordering and gigantic magnetocaloric effect in HoB<sub>2</sub> studied by neutron diffraction experiment**, *Phys Rev B* 102 (2020) 94435. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.094435>
- [28] S. Iwasaki, T.D. Yamamoto, P. Baptista De Castro, K. Terashima, H. Takeya, Y. Takano, **Al substitution effect on magnetic properties of magnetocaloric material HoB<sub>2</sub>**, *Solid State Communications* 342 (2022) 114616 <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114616>
- [29] Q. Wei, M.H. Rong, S. Li, D. Su, Q.R. Yao, J. Wang, G.H. Rao, H.Y. Zhou, **Thermodynamic assessment of the RE-B (RE=Ho, Er, Tm) binary systems**, *Calphad* 70 (2020) 101796. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.101796>
- [30] X. Zhou, Y. Shang, T. Luo, Y. Peng, H. Fu, **Large rotating magnetocaloric effect of textured polycrystalline HoB<sub>2</sub> alloy contributed by anisotropic ferromagnetic susceptibility**, *Appl Phys Lett* 120 (2022) 132401. <https://doi.org/10.1063/5.0088571>
- [31] J.L. Sánchez Llamazares, P. Ibarra-Gaytán, C.F. Sánchez-Valdés, P. Álvarez-Alonso, R. Varga, **Enhanced magnetocaloric effect in rapidly**

**solidified HoNi<sub>2</sub> melt-spun ribbons**, J Alloys Compd 774 (2019) 700–705.  
<https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2018.09.305>

- [32] P.J. Ibarra-Gaytan, C.F. Sánchez-Valdes, J.L. Sánchez Llamazares, P. Álvarez-Alonso, P. Gorria, J.A. Blanco, **Texture-induced enhancement of the magnetocaloric response in melt-spun DyNi<sub>2</sub> ribbons**, Appl Phys Lett 103 (2013) 152401. <https://doi.org/10.1063/1.4824073/25281>

## CAPÍTULO 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

En el presente capítulo se describen y examinan, desde el punto de vista fenomenológico, los conceptos relacionados con el MCE. De igual manera, se describen los métodos empleados para calcular las curvas de las dos magnitudes físicas principales que lo describen, a saber, las de variación de entropía magnética,  $\Delta S_M(T)$ , y de temperatura adiabática,  $\Delta T_{ad}(T)$ , en función de la temperatura para una variación de campo magnético externo aplicado  $\mu_0\Delta H$ .

Al evaluar un material para su uso en dispositivos de refrigeración magnética (RM) es deseable que presente alta variación de temperatura adiabática máxima,  $|\Delta T_{ad}|^{\max}$  y de entropía magnética máxima,  $|\Delta S_M|^{\max}$ , bajo la influencia de una variación de campo magnético que no exceda 2.0 T. Esto se debe a que alrededor de dicho valor se encuentra el campo magnético estático máximo que puede crearse mediante un arreglo de imanes permanentes en configuración de Halbach. Esto último es lo que permite reducir considerablemente el costo energético de funcionamiento de un sistema de RM, al prescindir de electroimanes para generar el campo magnético externo necesario [1,2].

Los materiales basados en elementos de RE son de gran relevancia científica y tecnológica, debido a sus interesantes propiedades magnéticas, fosforescentes y catalíticas, entre otras, que los convierte en piezas fundamentales en industrias tan relevantes como la médica, energética, electrónica, robótica entre otras tantas [3–5]. Sin embargo, son considerados materiales críticos debido a que la reserva principal se encuentra en China, lo que lleva al control de la oferta y, por ende, genera dependencia [3–5]. Pese a esto, vale la pena concentrar esfuerzos en la investigación sobre estos materiales debido a que son esenciales en la producción de equipos novedosos y de alta tecnología, como pantallas de teléfonos celulares y televisores, discos de almacenamiento de información, baterías de automóviles eléctricos e híbridos, equipos de resonancia magnética, entre otros [3,5–8]. En lo que respecta a la RM, algunas aleaciones basadas en RE presentan excelentes propiedades como refrigerantes a temperaturas criogénicas [9–11]. Su elevado MCE está fuertemente asociado a sus elevados valores de magnetización de saturación,  $M_s$ , que, a la vez, tienen origen en los altos momentos magnéticos de

estos elementos [7].

## 1.1 Efecto Magnetocalórico: aspectos termodinámicos.

Descubierto por Weiss y Piccard en 1917, el MCE es el cambio de temperatura reversible que experimenta un material ferromagnético en condiciones adiabáticas, inducido por la variación de un campo magnético externo  $\mu_0\Delta H$  [12]. Si dicha variación se lleva a cabo bajo condiciones isotérmicas, el MCE se puede determinar por el cambio de entropía asociado a la estructura magnética,  $\Delta S_M(T)$ , mientras que, en condiciones adiabáticas por el aumento o disminución en la temperatura del material,  $\Delta T_{ad}(T)$  [13]. Ambas magnitudes alcanzan sus valores máximos en la temperatura de Curie ( $T_C$ ) del material ferromagnético en cuestión [14].

Entre los años 1926 y 1927 Debye [15] y Giaque [16] propusieron de manera independiente el proceso de desmagnetización adiabática para conseguir temperaturas inferiores a la del helio líquido (4.2 K). Posteriormente, en 1933, Giaque y MacDougall [17] demostraron, por primera vez, la eficacia de este proceso al alcanzar temperaturas cercanas al cero absoluto mediante la desmagnetización adiabática de sulfato de gadolinio ( $Gd_2(SO_4)_{3.8} \cdot 8H_2O$ ). Sin embargo, no fue hasta 1976 cuando Brown [18], desarrolló el primer refrigerador magnético basado en Gd capaz de operar a temperatura ambiente.

El enfriamiento magnético se basa en el MCE, que es el aumento o disminución de la temperatura en un material ferromagnético en respuesta a un campo magnético externo variable. Para comprender la termodinámica del efecto magnetocalórico en un sólido ferromagnético se requiere conocer las diferentes contribuciones a la entropía total,  $S_T$ , y cómo estas varían por efecto de un campo magnético externo aplicado. La entropía total de un material magnético está conformada por la entropía de la red cristalina (fonones),  $S_{lat}$ , de la estructura magnética,  $S_M$ , y la entropía electrónica,  $S_{el}$ . Por lo tanto, una buena aproximación a la entropía total de un sólido puede ser escrita como [19]:

$$S_T(T, \mu_0 H, P) = S_{lat}(T, P) + S_M(T, \mu_0 H, P) + S_{el}(T, \mu_0 H, P) \quad (1)$$

En el caso general, las contribuciones  $S_{lat}$ ,  $S_M$  y  $S_{el}$  dependen de la temperatura ( $T$ ), el campo magnético ( $\mu_0 H$ ) y la presión ( $P$ ). Sin embargo, las mediciones dedicadas a evaluar la respuesta magnetocalórica de un material no suelen considerar la influencia de la presión sobre la muestra, es decir, se miden bajo condiciones isobáricas.

De las contribuciones en la expresión (1), la  $S_M$  es dependiente del campo magnético aplicado  $\mu_0 H$ , a diferencia de la  $S_{lat}$  y  $S_{el}$ , que son prácticamente independientes del campo  $\mu_0 H$ . Además, en la mayoría de los casos se tiene que  $S_{el}$  es mucho menor que  $S_M$  y  $S_{lat}$ , por lo que este término puede ser despreciado [13,14,19,20]. La entropía magnética está asociada con el ordenamiento de los momentos magnéticos atómicos, por lo que al aplicar un campo magnético externo en un material ferromagnético estos se orientan en la misma dirección, reduciendo la entropía magnética. Análogamente, al disminuir la intensidad del campo magnético aplicado aumenta la entropía magnética del sistema [13,14].

Por lo tanto, si el campo magnético aplicado ( $\mu_0 H$ ) varía de  $\mu_0 H_1$  a  $\mu_0 H_2$  (esto es,  $\mu_0 \Delta H = \mu_0 H_2 - \mu_0 H_1$ ) en condiciones isotérmicas, la  $S_M$ , se reduce o incrementa en  $\Delta S_M$ , (proceso A↔C en la Figura 1.1). Luego, esta magnitud depende de la variación de campo magnético  $\mu_0 \Delta H$  y de la temperatura absoluta. El MCE de un material a temperatura constante en términos del cambio de entropía magnética se escribe como:

$$\Delta S_M(T)_{T, \mu_0 \Delta H} = [S_M(T)_{\mu_0 H_2} - S_M(T)_{\mu_0 H_1}]_T = [S(T)_{\mu_0 H_2} - S(T)_{\mu_0 H_1}]_T \quad (2)$$

Cuando el campo magnético  $\mu_0 H$  se hace variar en condiciones adiabáticas (es decir,  $\Delta S_T = 0$ ) se cumple la condición  $\Delta S_{lat} + \Delta S_M = 0$ . Por tanto,  $\Delta S_{lat} = -\Delta S_M$ . Esto implica que  $\Delta S_{lat}$  debe aumentar en la misma medida que  $\Delta S_M$  disminuye, y viceversa, lo que lleva a un cambio de temperatura  $\Delta T_{ad}$ , del material. En la Figura 1.1 se ilustra esquemáticamente la relación entre estas dos magnitudes, donde se aprecia cómo varía la dependencia térmica de la entropía debido al campo magnético aplicado en un material ferromagnético.

- La reducción en  $S_M$ , producida por la magnetización en condiciones adiabáticas debida al efecto de un campo  $\mu_0 H$ , se compensa con un incremento en las vibraciones de la red,  $S_{lat}$ , provocando un incremento de la temperatura del sólido (proceso A→B en la [Figura 1.1](#)) [13,20].
- En cambio, un aumento en  $S_M$  provocado por desmagnetización adiabática se compensa con un decremento en la contribución fonónica de la entropía, llevando a una reducción en la temperatura del sólido (proceso B→A en la [Figura 1.1](#)) [13,20].

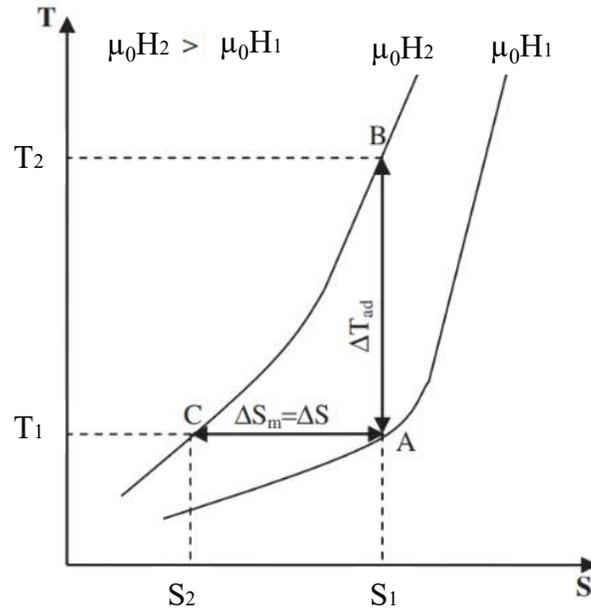
Considerando la [Figura 1.1](#), el efecto magnetocalórico en términos de  $\Delta T_{ad}$ , también es una función de la temperatura. Para una variación de campo magnético fija,  $\mu_0 \Delta H$ , y para una temperatura dada, la variación de temperatura adiabática viene dada por:

$$\Delta T_{ad}(T)_{T, \mu_0 \Delta H} = [T(S)_{\mu_0 H_2} - T(S)_{\mu_0 H_1}]_S \quad (3)$$

Al conocer las ecuaciones (2) y (3) para un ferromagnético cualquiera se puede decir que se ha caracterizado el MCE ya que se tienen las curvas  $\Delta S_M(T)$  y  $\Delta T_{ad}(T)$  para una variación de campo de  $\mu_0 \Delta H$  [13].

El MCE puede enfocarse a aplicaciones destinadas a refrigeración a temperatura ambiente, o bien, a temperaturas criogénicas para la licuefacción de gases como el caso de gas natural (112 K), nitrógeno (77 K), helio (4.2 K) e hidrógeno (20 K). Para el primer caso generalmente se emplean materiales que presentan MCE gigante asociado a una transición de fase de primer orden (*“first order phase transition”*, FOPT, por sus siglas en inglés). La ventaja en este caso es que poseen alta variación de entropía magnética y de temperatura adiabática máxima, aun cuando su desventaja principal es que la transición presenta histéresis térmica. Las FOPT se clasifican en transiciones magnetoelásticas, que involucran cambios moderados de volumen sin que se modifique la estructura cristalina, o magnetoestructurales, transiciones en estado sólido que ocurren entre dos estructuras cristalinas con diferente magnetización [21].

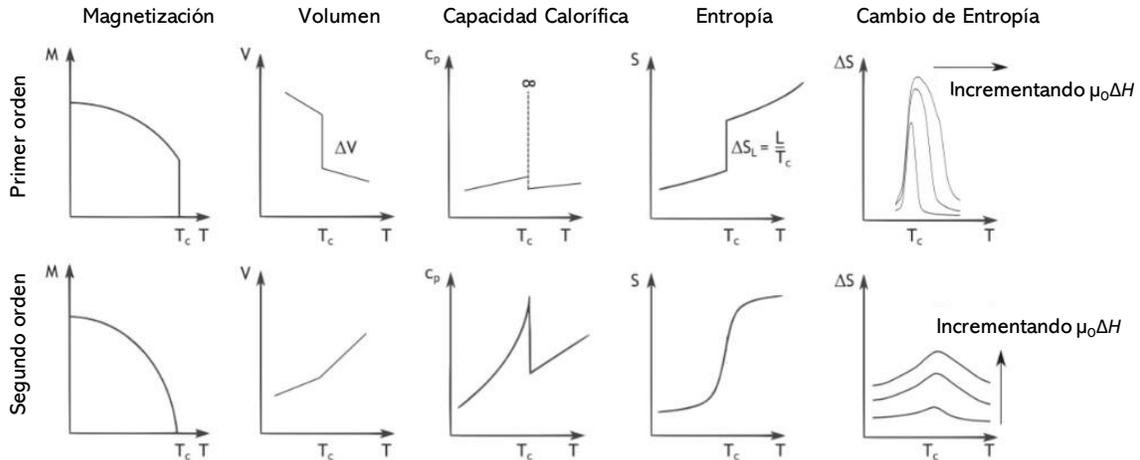
El tratamiento del MCE en este caso no será descrito a profundidad en el presente capítulo.



**Figura 1.1.** Diagrama de entropía total en función de la temperatura para dos valores de campo magnético aplicado [20]. Los procesos A↔ B transcurren bajo condiciones adiabáticas, mientras que los procesos A↔C bajo condiciones isotérmicas.

Los materiales ferromagnéticos destinados a aplicaciones criogénicas exhiben SOPT, es decir, la transición no muestra histéresis térmica [14,20,22]. No obstante, la respuesta magnetocalórica es menor a la que presenta la mayoría de los ferromagnéticos que sufren cambios de magnetización asociados a una transición de primer orden, excepto a muy bajas temperaturas [22]. El proceso de caracterizar exitosamente a un material ferromagnético parte de medir su  $T_C$ .

La Figura 1.2 muestra las curvas características de las variables relacionadas con el MCE en función de la temperatura, como magnetización ( $M$ ), volumen ( $V$ ), calor específico ( $C_p$ ), entropía total ( $S_T$ ) y cambio de entropía ( $\Delta S$ ), para transiciones magnéticas de primer y segundo orden.



**Figura 1.2.** Magnetización  $M$ , volumen  $V$ , calor específico  $C_p$ , entropía total  $S_T$  y variación de entropía  $\Delta S$  en función de la temperatura para transiciones magnéticas de primer y segundo orden [13].

Nótese las diferencias en el comportamiento de las curvas según el tipo de transición magnética. Para los materiales que exhiben FOPT hay cambios abruptos en las curvas de magnetización, entropía en función de la temperatura y en la curva de  $C_p$ . Lo que es contrario a lo que se tiene en materiales que muestran SOPT, donde la transición se lleva a cabo de manera paulatina y en los que no existe discontinuidad en la curva de  $C_p$ .

## 1.2 Determinación de las curvas $\Delta S_M(T)$ y $\Delta T_{ad}(T)$ .

Existen métodos directos e indirectos para determinar las curvas  $\Delta T_{ad}(T)$  y  $\Delta S_M(T)$ . Los más comunes son los métodos indirectos debido a que se basan en mediciones convencionales, más accesibles experimentalmente, como curvas de magnetización,  $M$ , y calor específico,  $C_p$  [23,24].

Las técnicas indirectas permiten:

- calcular las curvas  $\Delta T_{ad}(T)$  y  $\Delta S_M(T)$  a partir de medir la curva de calor específico en función de la temperatura en ausencia de campo magnético [ $C_p(T, \mu_0 H=0)$ ] y de un campo dado  $\mu_0 H$  [ $C_p(T, \mu_0 H)$ ].
- calcular  $\Delta S_M(T)$  a partir de curvas de magnetización medidas experimentalmente a distintas temperaturas como función de  $\mu_0 H$  o de  $T$ ,

medido entre un campo magnético inicial y uno final.

La determinación de  $\Delta T_{ad}(T)$  mediante métodos directos requiere medir la variación de temperatura de la muestra en condiciones adiabáticas para una variación dada del campo magnético aplicado. Sin embargo, la gran mayoría de los equipos empleados para medir directamente  $\Delta T_{ad}(T)$  son de diseño y elaboración propia debido a la ausencia de equipos comerciales para este fin. Los equipos más comunes miden la variación de temperatura utilizando un termopar, u otro tipo de sensor, que esté en contacto con la muestra, el cual, se encuentra a una temperatura controlada y aislado térmicamente [25].

### 1.2.1 Determinación del MCE a partir de $C_p$ .

La entropía total de un sistema se puede obtener a partir de la siguiente ecuación [13,26]:

$$S_T(T, \mu_0 H) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T', \mu_0 H)}{T'} dT' + S_0 \quad (4)$$

en donde  $S_0$  es una constante asociada al número de estados posibles de orientación de spin,  $T_1$  y  $T_2$  son la temperatura inicial y final de la medición, respectivamente.

Si el interés es calcular la variación de la entropía, para una variación de campo magnético de  $\mu_0 H_i$  a  $\mu_0 H_f$ :

$$\Delta S_T(T, \Delta \mu_0 H) = \Delta S_M(T, \mu_0 H) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T', \mu_0 H_f)}{T'} dT' - \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T', \mu_0 H_i)}{T'} dT' \quad (5)$$

El término  $S_0$  no forma parte de la ec. (5) debido a que es independiente de parámetros externos; es decir,  $S_0(\mu_0 H_i) = S_0(\mu_0 H_f)$ .

Para materiales que presentan SOPT es posible determinar  $\Delta S_M$  mediante mediciones de  $C_p$  y la integración numérica de la expresión (5) [13,26].

Para la determinación de  $\Delta T_{ad}(T)$  se hace uso de la siguiente expresión [19]:

$$\Delta T_{ad}(T)_{\mu_0\Delta H} = -\frac{T}{C_p(T)_H} \Delta S_M(T)_{\mu_0\Delta H} \quad (6)$$

### 1.2.2 Determinación del MCE a partir de mediciones de magnetización.

En lo que respecta a la  $\Delta S_M$ , esta se relaciona con la magnetización,  $M$ , el campo magnético aplicado,  $\mu_0 H$ , y la temperatura absoluta,  $T$ , mediante una de las relaciones de Maxwell [13,14,23]:

$$\left( \frac{\partial S_M(T, \mu_0 H)}{\partial \mu_0 H} \right)_T = \left( \frac{\partial M(T, \mu_0 H)}{\partial T} \right)_{\mu_0 H} \quad (7)$$

que al integrar da:

$$\Delta S_M(T)_{\mu_0\Delta H} = \int_{\mu_0 H_1}^{\mu_0 H_2} dS_M(T, \mu_0 H)_T = \mu_0 \int_{\mu_0 H_1}^{\mu_0 H_2} \left( \frac{\partial M(T, \mu_0 H)}{\partial T} \right)_{\mu_0 H} dH \quad (8)$$

De esta manera, la  $\Delta S_M(T)$  puede ser calculada para cualquier temperatura integrando numéricamente la expresión (8) a partir de un conjunto de curvas  $M(T)$  para una serie de valores de  $\mu_0 H$  o un conjunto de curvas  $M(\mu_0 H)$  medidas desde un campo cero hasta un campo  $\mu_0 H_{\max}$  [23,27].

Es importante resaltar que, dado que la magnetización es medida en un circuito magnético abierto, las curvas de magnetización deben ser corregidas apropiadamente por el campo desmagnetizante. Para esto se requiere conocer el factor desmagnetizante,  $N$ :

$$\mu_0 H_{int} = \mu_0 H_{apli} - NM \quad (9)$$

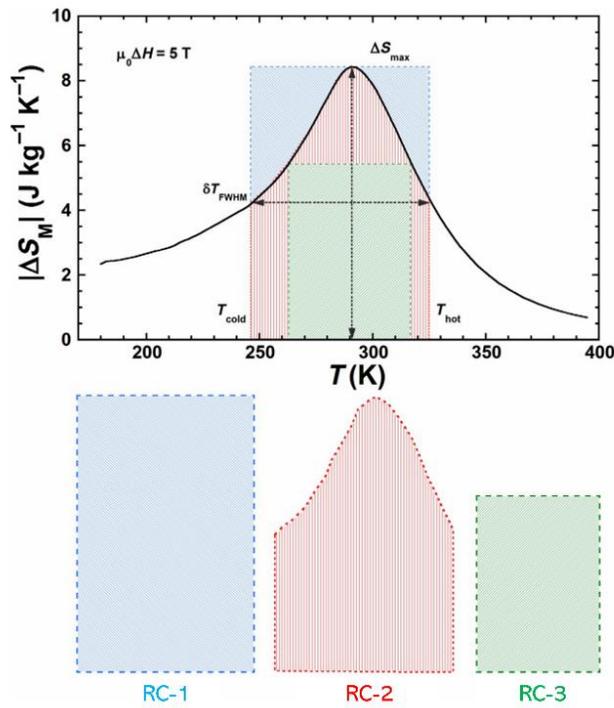
en donde  $\mu_0 H_{int}$  es el campo dentro de la muestra,  $\mu_0 H_{apli}$  corresponde al campo magnético externo aplicado y  $N$  es el factor desmagnetizante [13,26].

Otra magnitud importante para caracterizar la respuesta magnetocalórica de un material es la capacidad de refrigeración,  $RC$ . Este parámetro evalúa el desempeño de un material como refrigerante, dado que permite cuantificar su eficiencia refrigerativa a partir del calor que puede transferir entre un reservorio (o foco)

caliente ( $T_{hot}$ ) y uno frío ( $T_{cold}$ ) en un ciclo ideal de refrigeración [28,29]. La  $RC$  se determina a partir de la curva  $\Delta S_M(T)$  siguiendo los siguientes criterios reportados en la literatura:

- i)  $RC-1$ , expresado por el producto  $|\Delta S_M|^{max} \times \delta T_{FWHM}$ , en donde  $\delta T_{FWHM}(\mu_0\Delta H) = T_{hot} - T_{cold}$  [30];
- ii)  $RC-2$ , se obtiene como  $RC-2 = \int_{T_{hot}}^{T_{cold}} [\Delta S_M(T, \mu_0\Delta H)]_{\mu_0\Delta H} dT$  [28];
- iii)  $RC-3$ , que se obtiene al maximizar el producto  $|\Delta S_M| \times \delta T_{FWHM}$  debajo de la curva  $\Delta S_M(T)$  [30].

En la Figura 1.3 se representa esquemáticamente cada uno de estos criterios para una curva  $\Delta S_M(T)$  dada.  $RC-1$ ,  $RC-2$  y  $RC-3$  vienen dadas por el área azul, roja y verde, respectivamente.



**Figura 1.3.** Representación esquemática de  $RC$  obtenida a partir de una curva  $\Delta S_M(T)$  [30].

### **1.3 Compuesto intermetálico HoB<sub>2</sub>: estructura cristalina, propiedades magnéticas y magnetocalóricas y métodos de síntesis.**

En la introducción de esta tesis se ha mencionado la importancia del H<sub>2</sub>, debido a que es un combustible limpio y eficiente en comparación con los combustibles fósiles. Con el objetivo de licuar este gas, desde hace algunos años se vienen desarrollando prototipos de refrigeradores basados en el MCE [31]. En este contexto, el descubrimiento de materiales ferromagnéticos con una alta respuesta magnetocalórica desde 77 K hasta la temperatura de licuefacción del H<sub>2</sub> (20 K) resulta esencial. Recientemente, el uso de la técnica de aprendizaje automático, o en inglés, “*machine learning*”, permitió descubrir la elevada respuesta magnetocalórica del compuesto HoB<sub>2</sub>, material objeto de estudio de la presente tesis y cuyas propiedades serán descritas en esta sección.

#### **1.3.1 Estructura cristalina, microestructura y propiedades magnéticas intrínsecas.**

En la [Figura 1.4](#) se muestra el diagrama de fases para el sistema binario Ho-B. El HoB<sub>2</sub> es un compuesto intermetálico que se forma a los 2200 °C (2473 K) a partir de una reacción peritética, es decir, de una fase sólida (HoB<sub>4</sub>) y una fase líquida (L) [32]. Esta puede ser la razón de que sea difícil obtener una sola fase al sintetizar la aleación. Los compuestos HoB<sub>2</sub> y HoB<sub>4</sub>, se encuentran cerca uno del otro composicionalmente en el diagrama de fases. Es importante considerar que la síntesis del HoB<sub>2</sub> por sí sola representa un reto por la diferencia de densidades y puntos de fusión de los elementos empleados, como se verá en el capítulo 2.

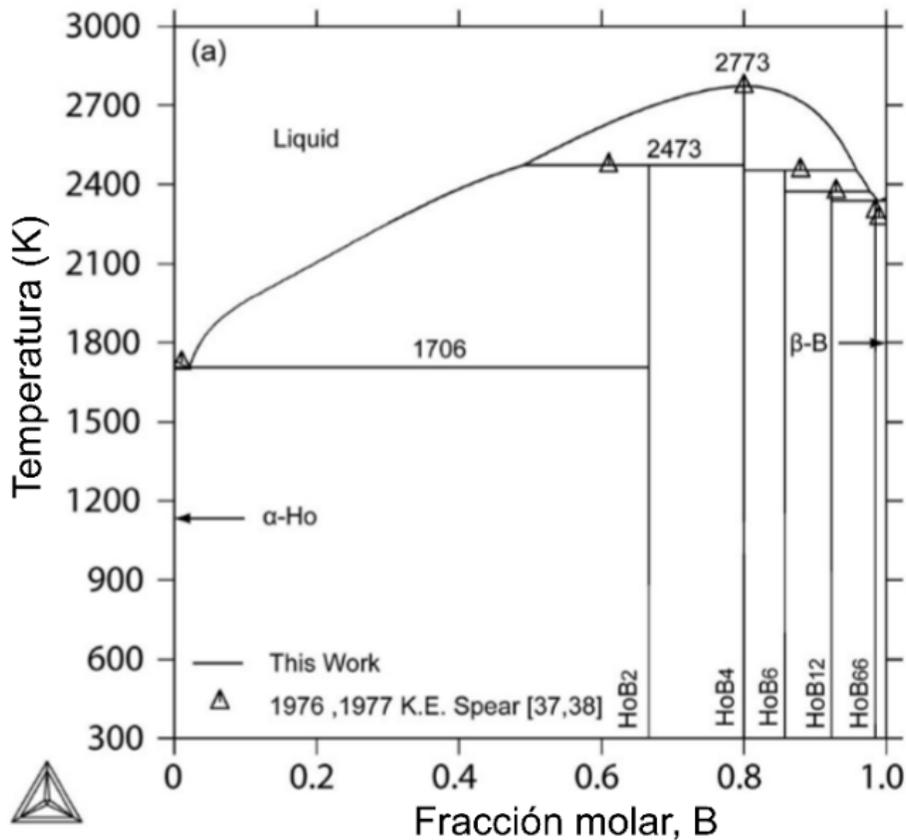
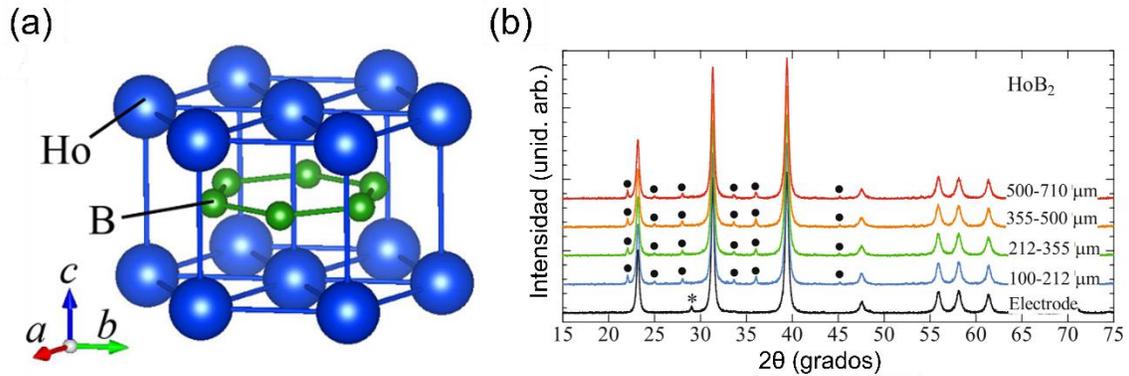


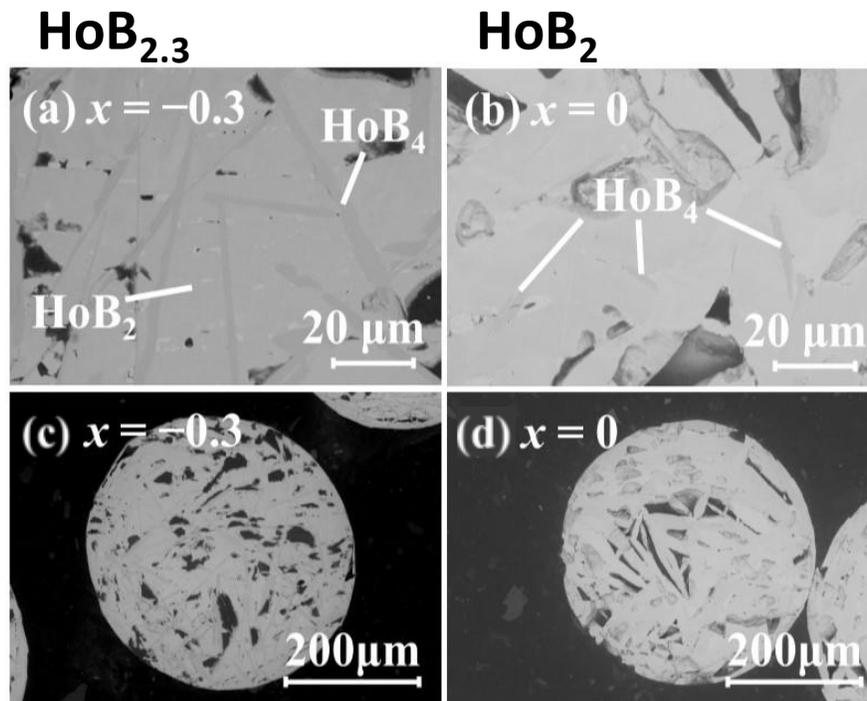
Figura 1.4. Diagrama de fases binario para el sistema Ho-B [32].

El  $\text{HoB}_2$  es un diboruro de tierra rara,  $\text{RB}_2$ , con  $R$  como un elemento de RE. Este cristaliza en una estructura hexagonal de tipo  $\text{AlB}_2$  perteneciente al grupo espacial  $P6/mmm$  [33]. La misma se muestra en la Figura 1.5(a). El Ho se encuentra en la posición de Wyckoff 1a (0,0,0), y el B en la posición 2d (1/3, 2/3, 1/2). La Figura 1.5(b) muestra patrones de difracción de rayos X para polvos con diferente tamaño de partícula para la aleación  $\text{HoB}_2$ , en los que se identifican las fases secundarias  $\text{HoB}_4$  y  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ . Esto ilustra y es resultado de la complejidad del proceso de síntesis del  $\text{HoB}_2$  mediante fundición por arco eléctrico.



**Figura 1.5. (a)** Estructura cristalina hexagonal (grupo espacial  $P6/mmm$ ) del  $\text{HoB}_2$ . Los parámetros de red son  $a = b = 3.2849 \text{ \AA}$  y  $c = 3.8183 \text{ \AA}$  a temperatura ambiente [34]. **(b)** DRX de partículas de  $\text{HoB}_2$  de distinto tamaño. Se destaca la presencia de las fases secundarias  $\text{HoB}_4$  (·) y  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  (\*) [34].

En un trabajo [35], que presenta la síntesis de aleaciones con composición no estequiométrica se observó que para la composición  $\text{HoB}_{2.3}$  [Figuras 1.6(a) y (c)] hay una presencia importante de la fase  $\text{HoB}_4$  (indicada por la formación de granos alargados de color gris oscuro en las micrografías), lo que es de espera debido al exceso de B. Sin embargo, para la composición  $\text{HoB}_2$  con relación estequiométrica exacta, cuyas micrografías se muestran en las Figuras 1.6(b) y (d) también se detecta la presencia de esta fase, (que como se ha mencionado está relacionado con la dificultad de sintetizar esta aleación). De igual manera, en las micrografías de la Figura 1.6 se aprecia que las aleaciones presentan cierta porosidad, misma que puede estar relacionada con la diferencia de densidad de los elementos presentes en el compuesto y la fragilidad del B. En este mismo trabajo se menciona que al disminuir la presencia de B en la aleación también disminuye la presencia de poros y sus propiedades mecánicas se ven mejoradas. Sin embargo, su respuesta magnetocalórica empeora. Por lo que de cara al uso de este compuesto en sistemas de refrigeración para la licuefacción de hidrógeno se debe encontrar un equilibrio en mantener una elevada respuesta magnetocalórica y obtener propiedades mecánicas óptimas.

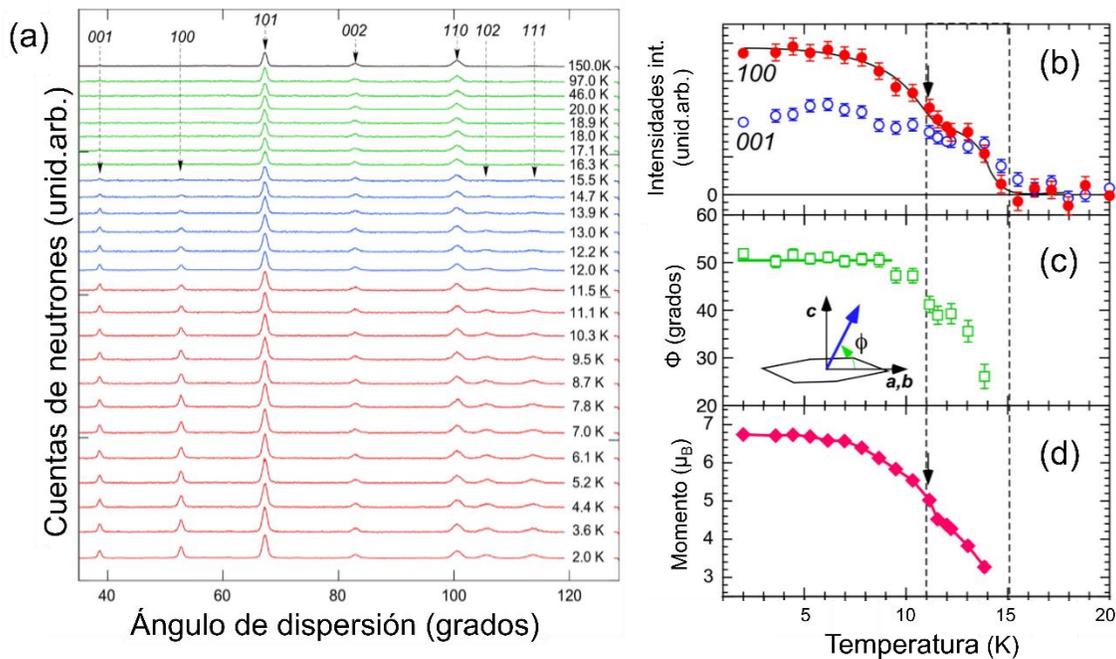


**Figura 1.6.** Micrografías SEM en régimen electrones retrodispersados de partículas de (a)  $\text{HoB}_{2.3}$  y (b)  $\text{HoB}_2$ . (c) y (d): micrografías a menor aumento de las mismas partículas. Tomado de [35]

Las fases secundarias  $\text{HoB}_4$  y  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  antes mencionadas son antiferromagnéticos (AFM) con temperaturas de Néel de  $T_N = 7.1 \text{ K}$  [36] y  $T = 2 \text{ K}$  [37], respectivamente. Sin embargo, la fase  $\text{HoB}_2$  presenta una transición FM a  $T = 15 \text{ K}$  [33,38]. La Figura 1.7(a) muestra los patrones de difracción de neutrones pertenecientes a la aleación  $\text{HoB}_2$ , reportados por Terada y colaboradores. En los mismos se observan reflexiones correspondientes con las posiciones de simetría del grupo espacial  $P6/mmm$ . Asimismo, se determinó que la celda unitaria magnética es idéntica a la de la red cristalina; debido a que el vector de propagación magnética es  $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$  [38].

Las intensidades integradas de las reflexiones  $100$  y  $001$  se muestran en la Figura 1.7(b). La primera muestra un cambio de pendiente en una segunda transición magnética a  $T = 11 \text{ K}$ . Además, el hecho de que las reflexiones antes mencionadas no se superpongan indica que la dirección del momento magnético es dependiente de la temperatura.

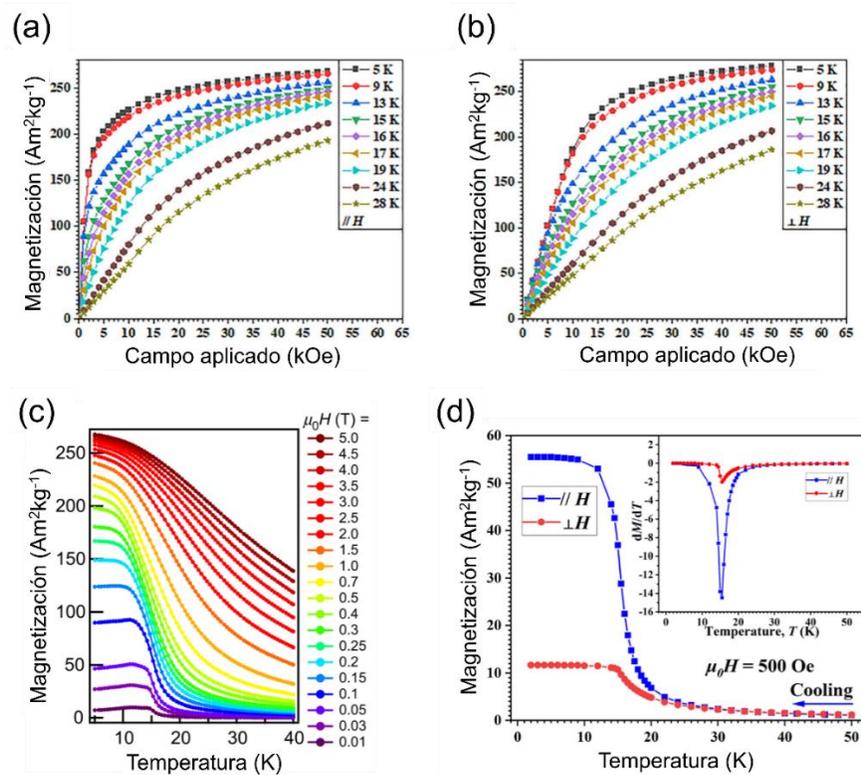
En las Figuras 1.7(c) y (d), correspondientes al ángulo de inclinación de espín ( $\Phi$ ) y al momento magnético total ( $\mu_B$ ), respectivamente, se aprecia una anomalía alrededor de  $T = 11$  K. Sin embargo, por debajo de esta temperatura el ángulo  $\Phi$  es casi constante, mientras que varía significativamente entre 11 y 15 K. Esto implica que la segunda transición magnética,  $T = 11$  K, está asociada con el momento magnético total junto con la reorientación de espín [38].



**Figura 1.7.** (a) Patrones de difracción de neutrones a diferentes temperaturas, entre 2 y 150 K, para el HoB<sub>2</sub>. Dependencia de la temperatura de (b) intensidades integradas de las reflexiones magnéticas 001 y 100. (c) Ángulo de inclinación de la dirección de espín,  $\Phi$ , desde el eje *a* hacia el eje *c* y (d) momento magnético total [37].

El compuesto HoB<sub>2</sub> se caracteriza por tener una alta magnetización de saturación según muestran las curvas  $M(T)$  y  $M(\mu_0 H)$  en las Figuras 1.8(a), (b) y (c). No obstante, esta puede variar, debido a la anisotropía magnetocristalina, si el campo se aplica en la dirección de fácil o difícil magnetización [Figura 1.8(a) y (b)]. Sin embargo, esto es perceptible principalmente solo a campos bajos, ya que por encima de los 2.0 T no es apreciable [39]. En la Figura 1.8(c), se muestran curvas

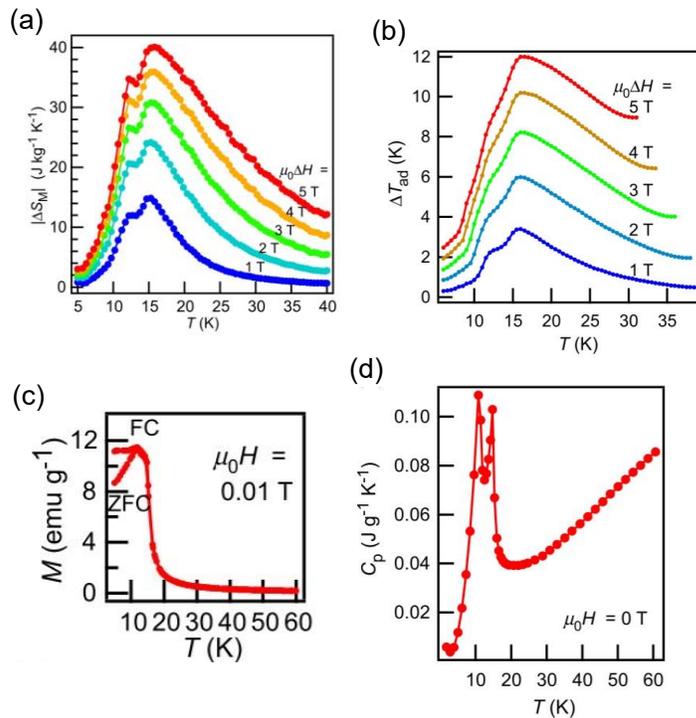
$M(T)$  a distintos campos magnéticos aplicados, a partir de las cuales se determinan las curvas  $|\Delta S_M(T)|$  [presentadas en la [Figura 1.9\(a\)](#)]. También se puede ver que para un campo de 5.0 T la magnetización es de aproximadamente  $265 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ , indicativo de un elevado valor de magnetización de saturación. Un ejemplo de la anisotropía magnética que presenta el  $\text{HoB}_2$  a bajo campo se muestra en la [Figura 1.8\(d\)](#), donde para un campo de 0.05 T en la dirección de fácil magnetización la  $M_s$  es de  $56.0 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$ , en tanto que para la dirección de difícil magnetización la  $M_s$  es de  $12.0 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$ . En la [Figura 1.8\(d\)](#) para ambas curvas  $M(T)$ , durante el enfriamiento la magnetización crece lentamente, hasta llegar a los 15 K en donde experimentan un aumento abrupto, exhibiendo una transición típica del estado paramagnético hacia el ferromagnético. La  $T_C$ , estimada a partir del mínimo en las curvas  $dM/dT$  [véase el recuadro de la [Figura 1.8\(d\)](#)], es 15.5 K.



**Figura 1.8.** Isotermas de magnetización para el  $\text{HoB}_2$  con el campo aplicado a lo largo de las direcciones **(a)** paralela (fácil magnetización) y **(b)** perpendicular (difícil magnetización) [39]. **(c)** Curvas  $M-T$  para un amplio rango de diferentes campos aplicados [33]. **(d)** Curvas  $M-T$  bajo un campo de 0.05 T medidas a lo largo de direcciones de fácil (azul) y difícil (rojo) magnetización. El recuadro en (d) muestra la derivada de la magnetización respecto a la temperatura, de la cual se puede determinar  $T_C$  [39].

### 1.3.2. Propiedades magnetocalóricas.

En el año 2020 *Castro y colaboradores* reportaron por primera vez las propiedades magnetocalóricas de la aleación HoB<sub>2</sub> [33]. La misma alcanza una  $|\Delta S_M|^{\max}$  de 40.1 J kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> (valor más alto reportado hasta la fecha) y una  $|\Delta T_{ad}|^{\max}$  de 12 K para una variación de campo de 5.0 T, según muestran las Figuras 1.9(a) y (b), respectivamente. Se aprecia que las curvas  $|\Delta S_M(T)|$  y  $\Delta T_{ad}(T)$  presentan su valor máximo en la  $T_C$  [determinada a partir de la Figura 1.9(c)] del material. Las curvas de  $|\Delta S_M(T)|$  y  $C_p(T)$  mostradas en las Figura 1.9(a) y (d) además del pico principal que presentan en la  $T_C$ , asociado a la transición PM-FM del material, exhiben otro en  $T = 11$  K, que es atribuido a la reorientación de espín [33,38].



**Figura 1.9.** Curvas  $|\Delta S_M(T)|$  (a) y  $\Delta T_{ad}(T)$  (b) a distintos campos magnéticos aplicados. (c) Curvas  $M$ - $T$  a campo en calentamiento (ZFC) y enfriamiento (FC) a un campo de  $\mu_0H = 0.01$  T. (d) Curva  $C_p(T)$  para el HoB<sub>2</sub> [33].

En la Tabla 1.1 se comparan las propiedades MC del HoB<sub>2</sub> con distintos materiales con una  $T_C$  cercana a la temperatura de licuefacción del H<sub>2</sub> (20 K). Es importante

notar que presenta un MCE notablemente mayor a otros compuestos magnetocalóricos, y además presenta SOPT lo que lo coloca como un fuerte candidato para aplicaciones de refrigeración a temperaturas criogénicas

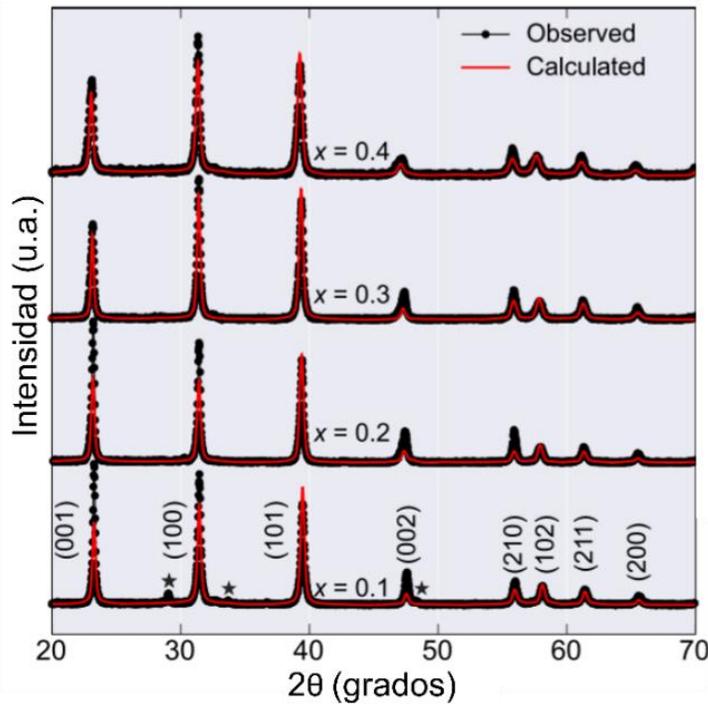
**Tabla 1.1.** Comparación de las propiedades magnetocalóricas del  $\text{HoB}_2$  con otros materiales con alto efecto magnetocalórico y  $T_c$  cerca de la temperatura de licuefacción del  $\text{H}_2$  (20.3 K). Los valores corresponden a una variación de campo de 5.0 T.

Material	$T_c$ (K)	$ \Delta S_M ^{\max}$ ( $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	$ \Delta T_{ad} ^{\max}$ (K)	Referencia
$\text{HoB}_2$	15	40.1	12	[33]
$\text{Ho}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_2$	22	30.6	*	[40]
$\text{ErAl}_2$	14	36	11.1	[23]
$\text{HoNi}_2$	13.9	26.1	8.7	[41]
$\text{HoN}$	18	28.2	*	[42]
$\text{ErFeSi}$	22	23.5	7.1	[43]
$\text{HoAl}_2$	27	28.8	*	[44]
$\text{ErCo}_2$	30	36	9.5	[45]

\* Indica que el valor no fue reportado en el documento consultado.

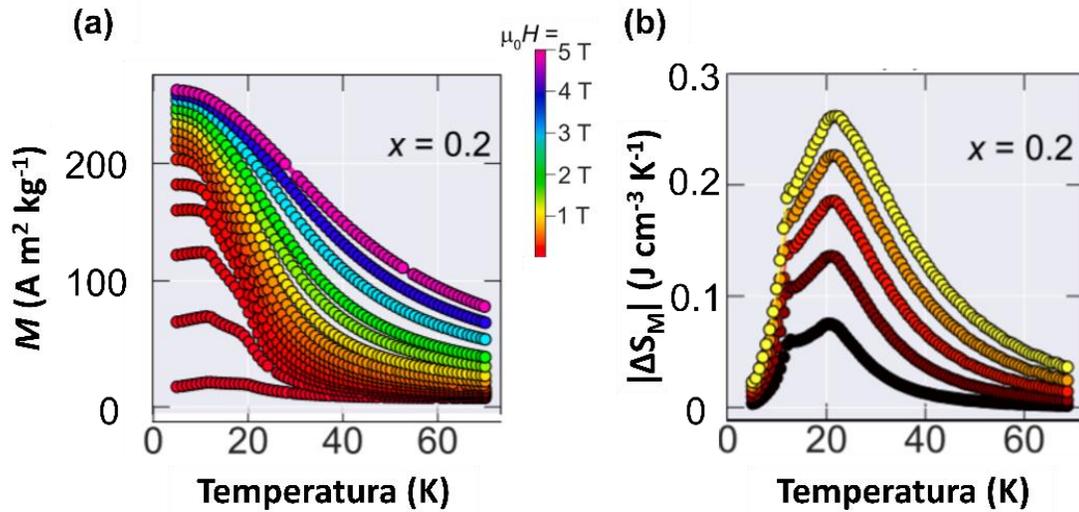
Como se mencionó previamente, la fabricación de la aleación  $\text{HoB}_2$ , mediante fundición por arco eléctrico no es tarea sencilla; en todos los reportes de la literatura se muestra la presencia de fases secundarias. En particular, de la fase  $\text{HoB}_4$ . Esto puede atribuirse a la dificultad que involucra incorporar el B, lo que lleva a que se tenga que aumentar el número de fundiciones, con la consiguiente pérdida por evaporación del Ho, situación que dificulta que la relación estequiométrica se conserve. Sin embargo,

en 2021 *Baptista y colaboradores* [40] reportaron que la adición de Gd a la aleación ( $\text{Ho}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_2$ ,  $0.1 \leq x \leq 0.4$ ) reduce, e incluso suprime, la precipitación de la fase  $\text{HoB}_4$  como se puede apreciar en la *Figura 1.10*. Además, las curvas  $\Delta S_M(T)$  son más anchas, con la consiguiente mejoría en la magnitud de la *RC* [40] (respecto al compuesto  $\text{HoB}_2$ ), a costa de la reducción en  $|\Delta S_M|^{\text{max}}$ .



**Figura 1.10.** Patrones de DRX para aleaciones  $\text{Ho}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_2$ , con  $0.1 \leq x \leq 0.4$ . Solo para la composición con  $x = 0.1$  se detecta la presencia de la fase secundaria  $\text{HoB}_4$ ; las demás composiciones poseen solo una fase [40].

Para la composición  $\text{Ho}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_2$ , se muestran las curvas de magnetización  $M(T)$  [véase la *Figura 1.11(a)*] para campos de 1.0 a 5.0 T, a partir de las cuales se calcularon las curvas  $|\Delta S_M(T)|$  [*Figura 1.11(b)*]. Para 5.0 T se observa una magnetización de saturación cercana a la que presenta el  $\text{HoB}_2$ , mientras que el  $|\Delta S_M|^{\text{max}}$  es de  $30.6 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ( $0.26 \text{ cm}^{-3} \text{ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). Sin embargo, las curvas  $\Delta S_M(T)$  son más anchas que las del  $\text{HoB}_2$ , lo que lleva a una *RC* mayor [40]. El hecho de que en la composición  $\text{Ho}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_2$  no se reporten o se reduzca la presencia de fases secundarias respecto al  $\text{HoB}_2$  y de que su  $|\Delta S_M|^{\text{max}}$  sea elevada, motivó a incluir la aleación como objeto de estudio en la presente tesis.



**Figura 1.11. (a)** Curvas a campo constante,  $M(T)$ , a un amplio rango de diferentes campos aplicados para la aleación  $\text{Ho}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_2$ . **(b)** Curvas  $|\Delta S_M|$  calculadas a partir de las curvas  $M(T)$  para la aleación  $\text{Ho}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_2$  [40].

### 1.3.3 Síntesis de las aleaciones $\text{HoB}_2$ .

Hasta la fecha, todos los trabajos publicados sobre la aleación  $\text{HoB}_2$  han usado el horno de arco eléctrico como método de fabricación.

El proceso de fabricación empleado puede dividirse en dos grupos; las aleaciones tratadas térmicamente (TT) y aquellas en condición de colada (o recién solidificadas):

A continuación, se enumeran aquellos reportes que involucran tratamiento térmico:

- Trabajo en el que se reportó por primera vez el MCE del  $\text{HoB}_2$  [33]; TT a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 h y templado en agua.
- Trabajo donde se hace el estudio por difracción de neutrones [38]; TT a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  durante 7 días y templada en agua.
- Trabajo en el que se dopa la aleación con Al; TT a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 días para posteriormente dejarla alcanzar la temperatura ambiente [46].

Aleaciones en condición de colada (sin TT):

- Investigación sobre la anisotropía magnética [39].

- Fabricación de partículas de HoB<sub>2</sub> con tamaño medio entre 100 y 710 μm [34].
- Aleación dopada con Gd [40].

Se destaca que no existen diferencias significativas en los difractogramas publicados en todos los trabajos antes mencionados; pero se debe mencionar la existencia de la fase secundaria, HoB<sub>4</sub> en todos ellos. Además, tampoco se observan diferencias notables en las curvas  $\Delta S_M(T)$ .

#### 1.4 Referencias Bibliográficas.

- [1] K. Halbach, **Design of permanent multipole magnets with oriented rare earth cobalt material**, Nuclear Instruments and Methods 169 (1980) 1–10. [https://doi.org/10.1016/0029-554X\(80\)90094-4](https://doi.org/10.1016/0029-554X(80)90094-4)
- [2] R. Bjørk, C.R.H. Bahl, A. Smith, N. Pryds, **Comparison of adjustable permanent magnetic field sources**, J Magn Magn Mater 322 (2010) 3664–3671. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.07.022>
- [3] W.L. Filho, R. Kotter, P.G. Özuyar, I.R. Abubakar, J.H.P.P. Eustachio, N.R. Matandirotya, **Understanding rare earth elements as critical raw materials**, Sustainability 2023, Vol. 15, Page 1919 15 (2023) 1919. <https://doi.org/10.3390/SU15031919>
- [4] S. Massari, M. Ruberti, **Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies**, Resources Policy 38 (2013) 36–43. <https://doi.org/10.1016/J.RESOURPOL.2012.07.001>
- [5] G. Charalampides, K.I. Vatalis, B. Apostoplos, B. Ploutarch-Nikolas, **Rare earth elements: industrial applications and economic dependency of Europe**, Procedia Economics and Finance 24 (2015) 126–135. [https://doi.org/10.1016/S2212-5671\(15\)00630-9](https://doi.org/10.1016/S2212-5671(15)00630-9)

- [6] C. Preinfalkand, G. Morteani, **The Industrial applications of rare earth elements**, Lanthanides, Tantalum and Niobium 7 (1989) 359–370. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-87262-4\\_19](https://doi.org/10.1007/978-3-642-87262-4_19)
- [7] V. Balaram, **Rare earth elements**: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact, Geoscience Frontiers 10 (2019) 1285–1303. <https://doi.org/10.1016/J.GSF.2018.12.005>
- [8] B.S. Van Gosen, P.L. Verplanck, K.R. Long, J. Gambogi, R.R.S. II, **The rare-earth elements: vital to modern technologies and lifestyles**, Fact Sheet 2014–3078 (2014) 1–4. <https://doi.org/https://doi.org/10.3133/FS20143078>
- [9] W. Liu, T. Gottschall, F. Scheibel, E. Bykov, N. Fortunato, A. Aubert, H. Zhang, K. Skokov, O. Gutfleisch, **Designing magnetocaloric materials for hydrogen liquefaction with light rare-earth Laves phases**, JPhys Energy 5 (2023) 034001. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/accb0b>
- [10] W. Liu, E. Bykov, S. Taskaev, M. Bogush, V. Khovaylo, N. Fortunato, A. Aubert, H. Zhang, T. Gottschall, J. Wosnitza, F. Scheibel, K. Skokov, O. Gutfleisch, **A study on rare-earth Laves phases for magnetocaloric liquefaction of hydrogen**, Appl Mater Today 29 (2022) 101624. <https://doi.org/10.1016/J.APMT.2022.101624>
- [11] L. Li, M. Yan, **Recent progresses in exploring the rare earth based intermetallic compounds for cryogenic magnetic refrigeration**, J Alloys Compd 823 (2020) 153810. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2020.153810>
- [12] P. Weiss, A. Piccard, **Le phénomène magnétocalorique**, Journal de Physique Théorique et Appliquée 7 (1917) 103–109. <https://doi.org/10.1051/JPHYSTAP:019170070010300>
- [13] Julia Lyubina, **Magnetocaloric materials**, in: Novel Functional Magnetic Materials, 1st ed., Springer Link, 2016: p. 115. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-26106-5>

- [14] N.A. De Oliveira, P.J. Von Ranke, **Theoretical aspects of the magnetocaloric effect**, Phys Rep 489 (2010) 89–159. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.12.006>
- [15] P. Debye, **Einige bemerkungen zur magnetisierung bei tiefer temperatur**, Ann Phys 386 (1926) 1154–1160. <https://doi.org/10.1002/ANDP.19263862517>
- [16] W.F. Giauque, **A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below 1° absolute**, J Am Chem Soc 49 (1927) 1864–1870. [https://doi.org/10.1021/JA01407A003/ASSET/JA01407A003.FP.PNG\\_V03](https://doi.org/10.1021/JA01407A003/ASSET/JA01407A003.FP.PNG_V03)
- [17] W.F. Giauque, D.P. MacDougall, **Attainment of temperatures below 1° absolute by demagnetization of  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$** , Physical Review 43 (1933) 768. <https://doi.org/10.1103/PHYSREV.43.768>
- [18] G. V. Brown, **Magnetic heat pumping near room temperature**, J Appl Phys 47 (1976) 3673–3680. <https://doi.org/10.1063/1.323176>
- [19] V. Pecharsky, K. Gschneidner, A. Pecharsky, A. Tishin, **Thermodynamics of the magnetocaloric effect**, Phys Rev B 64 (2001) 144406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.144406>
- [20] J. Romero Gómez, R. Ferreiro Garcia, A. De Miguel Catoira, M. Romero Gómez, **Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration**, Renewable and Sustainable Energy Reviews 17 (2013) 74–82. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2012.09.027>
- [21] L.M. Moreno-Ramírez, J.Y. Law, Á. Díaz-García, V. Franco, **Advanced magnetocaloric materials**, in: Encyclopedia of Materials: Electronics, Elsevier, 2023: pp. 616–632. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819728-8.00068-1>
- [22] J.Y. Law, V. Franco, L.M. Moreno-Ramírez, A. Conde, D.Y. Karpenkov, I. Radulov, K.P. Skokov, O. Gutfleisch, **A quantitative criterion for determining the order of magnetic phase transitions using the**

- magnetocaloric effect**, Nature Communications 2018 9:1 9 (2018) 1–9.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-018-05111-w>
- [23] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, **Magnetocaloric effect from indirect measurements: magnetization and heat capacity**, J Appl Phys 86 (1999) 565–575. <https://doi.org/10.1063/1.370767>
- [24] H. Neves Bez, H. Yibole, A. Pathak, Y. Mudryk, V.K. Pecharsky, Best practices in evaluation of the magnetocaloric effect from bulk magnetization measurements, J Magn Magn Mater 458 (2018) 301–309. <https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2018.03.020>
- [25] S.Yu. Dan'kov, A.M. Tishin, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, **Experimental device for studying the magnetocaloric effect in pulse magnetic fields**, Review of Scientific Instruments 68 (1997) 2432–2437. <https://doi.org/10.1063/1.1148057>
- [26] J. Lyubina, **Magnetocaloric materials for energy efficient cooling**, J Phys D Appl Phys 50 (2017) 053002. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/50/5/053002>
- [27] R.D. McMichael, J.J. Ritter, R.D. Shull, **Enhanced magnetocaloric effect in  $\text{Gd}_3\text{Ga}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$** , J Appl Phys 73 (1993) 6946–6948. <https://doi.org/10.1063/1.352443>
- [28] K.A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky, A.O. Pecharsky, C.B. Zimm, **Recent Developments in Magnetic Refrigeration**, Materials Science Forum 315–317 (1999) 69–76. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.315-317.69>
- [29] K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, **Magnetocaloric Materials**, Annual Review of Materials Science 30 (2000) 387–429. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.30.1.387>
- [30] D. Salazar-Jaramillo, P. Álvarez-Alonso, P. Lázpita, J.L. Sánchez Llamazares, P. Gorría, J.A. Blanco, V.A. Chernenko, **Magnetocaloric effect in specially**

**designed materials**, in: Magnetic Nanostructured Materials, 1st ed., Elsevier, 2018: pp. 199–244. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813904-2.00007-3>

- [31] K. Matsumoto, T. Kondo, S. Yoshioka, K. Kamiya, T. Numazawa, **Magnetic refrigerator for hydrogen liquefaction**, J Phys Conf Ser 150 (2009) 012028. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/150/1/012028>
- [32] Q. Wei, M.H. Rong, S. Li, D. Su, Q.R. Yao, J. Wang, G.H. Rao, H.Y. Zhou, **Thermodynamic assessment of the RE-B (RE=Ho, Er, Tm) binary systems**, Calphad 70 (2020) 101796. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.101796>
- [33] P.B. de Castro, K. Terashima, T.D. Yamamoto, Z. Hou, S. Iwasaki, R. Matsumoto, S. Adachi, Y. Saito, P. Song, H. Takeya, Y. Takano, **Machine-learning-guided discovery of the gigantic magnetocaloric effect in HoB<sub>2</sub> near the hydrogen liquefaction temperature**, NPG Asia Mater 12 (2020) 35. <https://doi.org/10.1038/s41427-020-0214-y>
- [34] T.D. Yamamoto, H. Takeya, A.T. Saito, K. Terashima, P. Baptista de Castro, T. Numazawa, Y. Takano, **Gas-atomized particles of giant magnetocaloric compound HoB<sub>2</sub> for magnetic hydrogen liquefiers**, Appl Phys A Mater Sci Process 127 (2021) 301. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04458-0>
- [35] T.D. Yamamoto, H. Takeya, P.B. De Castro, A.T. Saito, K. Terashima, T. Numazawa, Y. Takano, **Effect of non-Stoichiometry on magnetocaloric properties of HoB<sub>2</sub> gas-atomized particles**, IEEE Trans Magn 58 (2022) 2501406. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2022.3167087>
- [36] D. Okuyama, T. Matsumura, K. Iwasa, Y. Murakami, **Magnetic phase transition in HoB<sub>4</sub> studied by neutron diffraction**, J Magn Magn Mater 310 (2007) e152–e154. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.10.116>
- [37] A. Boutahar, R. Moubah, E.K. Hlil, H. Lassri, E. Lorenzo, **Large reversible magnetocaloric effect in antiferromagnetic Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders**, Sci Rep 7 (2017) 13904. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-14279-y>

- [38] N. Terada, K. Terashima, P. Baptista De Castro, C. V Colin, H. Mamiya, T.D. Yamamoto, H. Takeya, O. Sakai, Y. Takano, H. Kitazawa, **Relationship between magnetic ordering and gigantic magnetocaloric effect in HoB<sub>2</sub> studied by neutron diffraction experiment**, Phys Rev B 102 (2020) 94435. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.094435>
- [39] X. Zhou, Y. Shang, T. Luo, Y. Peng, H. Fu, **Large rotating magnetocaloric effect of textured polycrystalline HoB<sub>2</sub> alloy contributed by anisotropic ferromagnetic susceptibility**, Appl Phys Lett 120 (2022) 132401. <https://doi.org/10.1063/5.0088571>
- [40] P. Baptista de Castro, K. Terashima, T.D. Yamamoto, S. Iwasaki, A.T. Saito, R. Matsumoto, S. Adachi, Y. Saito, M. ElMassalami, H. Takeya, Y. Takano, **Enhancement of giant refrigerant capacity in Ho<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>B<sub>2</sub> alloys (0.1 ≤ x ≤ 0.4)**, J Alloys Compd 865 (2021) 158881. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158881>
- [41] J. Ćwik, Y. Koshkid'ko, K. Nenkov, E.A. Tereshina, K. Rogacki, **Structural, magnetic and magnetocaloric properties of HoNi<sub>2</sub> and ErNi<sub>2</sub> compounds ordered at low temperatures**, J Alloys Compd 735 (2018) 1088–1095. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.194>
- [42] T.A. Yamamoto, T. Nakagawa, K. Sako, T. Arakawa, H. Nitani, **Magnetocaloric effect of rare earth mono-nitrides, TbN and HoN**, J Alloys Compd 376 (2004) 17–22. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.12.012>
- [43] H. Zhang, B.G. Shen, Z.Y. Xu, J. Shen, F.X. Hu, J.R. Sun, Y. Long, **Large reversible magnetocaloric effects in ErFeSi compound under low magnetic field change around liquid hydrogen temperature**, Appl Phys Lett 102 (2013) 092401. <https://doi.org/10.1063/1.4794415>
- [44] T. Hashimoto, T. Kuzuhara, M. Sahashi, K. Inomata, A. Tomokiyo, H. Yayama, **New application of complex magnetic materials to the magnetic refrigerant in an Ericsson magnetic refrigerator**, J Appl Phys 62 (1987) 3873–3878. <https://doi.org/10.1063/1.339232>

- [45] H. Wada, Y. Tanabe, M. Shiga, H. Sugawara, H. Sato, **Magnetocaloric effects of Laves phase  $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$  compounds**, J Alloys Compd 316 (2001) 245–249. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01305-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01305-0)
- [46] S. Iwasaki, T.D. Yamamoto, P. Baptista De Castro, K. Terashima, H. Takeya, Y. Takano, **Al substitution effect on magnetic properties of magnetocaloric material  $\text{HoB}_2$** , Solid State Commun 342 (2022) 38–1098. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114616>

## CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

En este capítulo se describen las técnicas experimentales utilizadas en el presente trabajo para la fabricación y caracterización de las muestras de  $\text{HoB}_2$  y  $\text{Ho}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_2$ . Las caracterizaciones realizadas a las muestras fueron hechas con el objetivo de analizarlas estructural, microestructural, composicional y magnéticamente mediante las técnicas de difracción de rayos X ("*X-ray diffraction*", XRD, por sus siglas en inglés), microscopía electrónica de barrido ("*Scanning Electron Microscopy*", SEM, por sus siglas en inglés), espectroscopía de dispersión de rayos X ("*Energy Dispersive X-ray spectroscopy*", EDS, por sus siglas en inglés) y magnetometría vibracional ("*Vibrating Sample Magnetometer*", VSM, por sus siglas en inglés). Esto último se hizo mediante un equipo de mediciones de propiedades físicas ("*Physical Property Measurement System*", PPMS, por sus siglas en inglés). A partir de las isothermas de magnetización obtenidas y mediante evaluación numérica de la relación de Maxwell (expresión (8) en la sección 1.2.2) se realizaron los cálculos necesarios para obtener las curvas de  $\Delta S_M(T)$ .

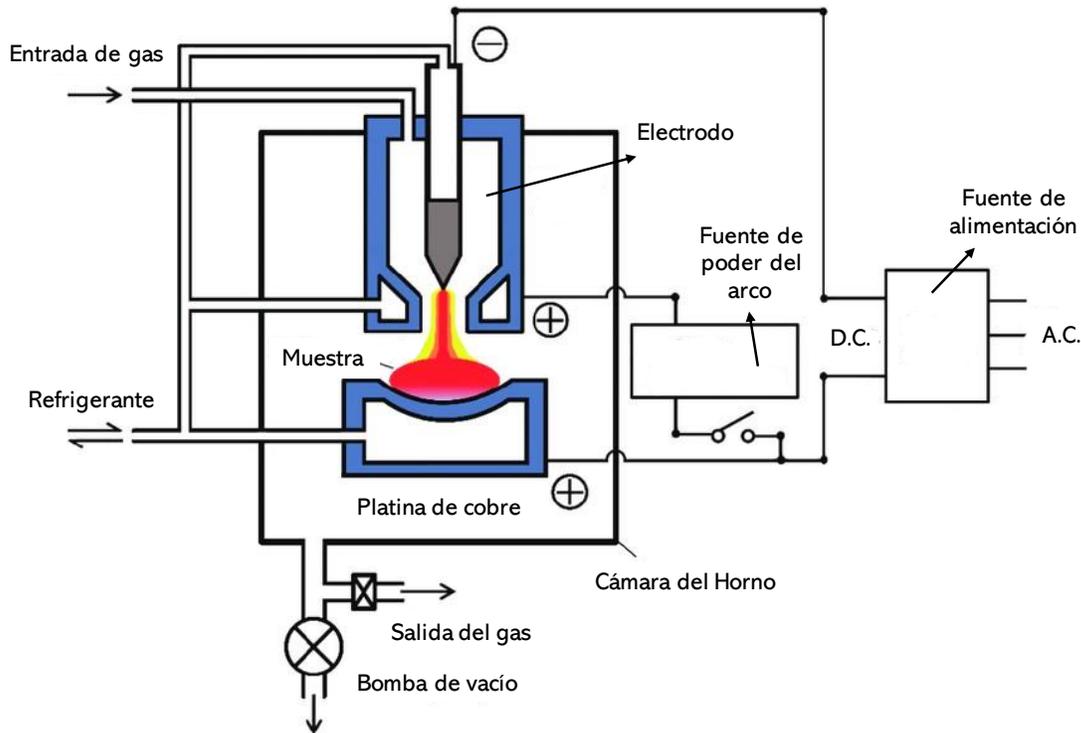
La fabricación de las aleaciones, junto con las caracterizaciones antes mencionadas, se realizaron en la División de Materiales Avanzados y el Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C. (IPICYT).

### 2.1. Síntesis de aleaciones mediante fundición por arco eléctrico.

El plasma es una nube gaseosa compuesta de electrones libres, iones positivos, átomos neutros y moléculas que se genera cuando hay suficiente energía aplicada a un gas para provocar su ionización [1]. El plasma de un gas inerte, típicamente argón (Ar), se utiliza en los llamados "hornos de fundición por arco eléctrico" para licuar metales y obtener aleaciones. En este caso, el arco eléctrico que da lugar al plasma se genera a partir de una descarga eléctrica entre dos electrodos [2]. A medida que los electrones se desplazan rápidamente hacia el ánodo, chocan con los átomos o moléculas en el gas, lo que resulta en la ionización. Como es de esperar, el gas se vuelve altamente conductivo [2]. La temperatura del plasma en

un horno de arco eléctrico puede alcanzar más de 6000 K [2,3], lo que lo hace ideal para fundir, limpiar y alear metales.

La Figura 2.1 muestra una representación esquemática de un horno de arco eléctrico. En la misma donde se señalan sus partes principales.



**Figura 2.1.** Representación esquemática de las partes que componen un horno de arco eléctrico [4].

El horno de arco eléctrico empleado en la fabricación de las aleaciones es el modelo Compact Arc Melter MAM-1 de la firma alemana Edmund Bühler. En este equipo, el ánodo es una platina de cobre con crisoles en forma de cavidades para albergar los elementos a fundir (que se pesan previamente para conseguir la composición química deseada). Por la parte inferior de la platina fluye agua que funciona como refrigerante durante el proceso de fundición. Por su parte, el cátodo es un electrodo de tungsteno que posee una temperatura de fusión de 3695 K [2]; el mismo es también refrigerado por agua. El equipo opera en condiciones de atmósfera controlada por lo que todo el proceso ocurre en una cámara hermética. Para su operación cuenta con una bomba mecánica de vacío y una línea que suministra gas argón (Ar; con pureza de grado cromatográfico) lo que permite realizar purgas con

el objetivo de garantizar condiciones óptimas en la cámara antes de iniciar el proceso de fundición. Previo a las fundiciones se llevaron a cabo tres purgas con intervalos de aproximadamente 5 minutos. Una vez hechas las purgas, la cámara queda en atmósfera de Ar a una presión menor que la atmosférica en que se hace la fundición. Inicialmente, se funde un lingote de titanio, que se usa como absorbente de oxígeno.

Mediante este método de fabricación se obtuvieron las siguientes dos series de aleaciones:

- **Serie 1:** Aleaciones HoB<sub>2</sub> y Ho<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>B<sub>2</sub>.
- **Serie 2:** Aleaciones HoB<sub>2</sub> y Ho<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>B<sub>2</sub> con un 5% en exceso de tierra rara. El objetivo en este caso fue compensar pérdidas de estos elementos por volatilización.

En la [Tabla 2.1](#) se indica la masa de cada elemento que se empleó para la fabricación de las series, su procedencia y pureza.

**Tabla 2.1.** Pureza de los elementos usados y masa necesaria para fabricar 3.5 g de las aleaciones HoB<sub>2</sub> y Ho<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>B<sub>2</sub>.

Aleación	Elemento	Pureza (%)/procedencia	Temp. de fusión (K)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Masa (g) (serie 1)	Masa (g) (serie 2)
HoB <sub>2</sub>	Ho	99.9 / Sigma-Aldrich	1474	8.8	3.09	3.26
	B	99.5 / Alfa Aesar	2076	2.3	0.405	0.405
Ho <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.2</sub> B <sub>2</sub>	Ho	99.9 / Sigma-Aldrich	-	-	2.45	2.62
	Gd	99.9 / Sigma-Aldrich	1312	7.9	0.595	0.625
	B	99.5 / Alfa Aesar	-	-	0.409	0.409

A primera vista, la fundición de estas aleaciones por arco eléctrico parece tarea sencilla, sin embargo, no lo es. La principal dificultad radica en las diferencias del punto de fusión del Ho y el Gd respecto al B, seguido de la disimilitud en la densidad que presentan (véase la [Tabla 2.1](#)). Dada la baja densidad del B, su cantidad en volumen es considerable, y la presión del arco puede hacer que salte fuera del crisol de fundición. Por lo tanto, esto dificulta su aleación con el Ho y/o el Gd, con la consecuente modificación de la composición química. Esto puede ser una de las

razones que explique por qué en los trabajos realizados sobre la aleación HoB<sub>2</sub> los difractogramas muestran la presencia de la fase secundaria HoB<sub>4</sub> [5–8]. Sin embargo, en un trabajo reciente, en el que se estudió la serie Ho<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>B<sub>2</sub> [8] con 0.0 ≤ x ≤ 0.4, se reporta una reducción de esta fase, razón que motivó incluir en nuestro trabajo la síntesis de la aleación Ho<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>B<sub>2</sub>.

Las aleaciones obtenidas fueron fundidas diez y ocho veces para la serie 1 y 2, respectivamente; el objetivo de tantas fundiciones fue asegurar la homogeneidad del producto final. Al momento de realizar la primera fundición de las aleaciones se tomó la precaución de colocar los elementos de RE encima del B para evitar, en lo posible, que el arco eléctrico contactara directamente con el B. Debido a que las tierras raras funden primero, incorporan al B, de manera tal que al no encontrarse en contacto directo con el arco eléctrico en las fundiciones posteriores se evita su pérdida.

Todas las aleaciones fueron analizadas por difracción de rayos X. Mientras que solo el HoB<sub>2</sub> de la serie 1 y ambas aleaciones de la serie 2 fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido, mismas a las que se le realizaron mediciones de magnetización en función de la temperatura con el propósito de determinar las fases magnéticas presentes y las curvas de  $\Delta S_M(T)$ , resultados que se presentan en el *capítulo 3*.

## **2.2 Difracción de Rayos X: análisis de fases.**

La técnica de difracción de rayos X permite obtener información acerca de la estructura cristalina de un material [9]. Esta permite la identificación de fases cristalinas y el análisis cualitativo y cuantitativo de las fases presentes en un material dado [10]. En un difractómetro de rayos X el haz escanea la superficie de la muestra con un control angular preciso y se registra la intensidad relativa del haz difractado en función de  $2\theta$ .

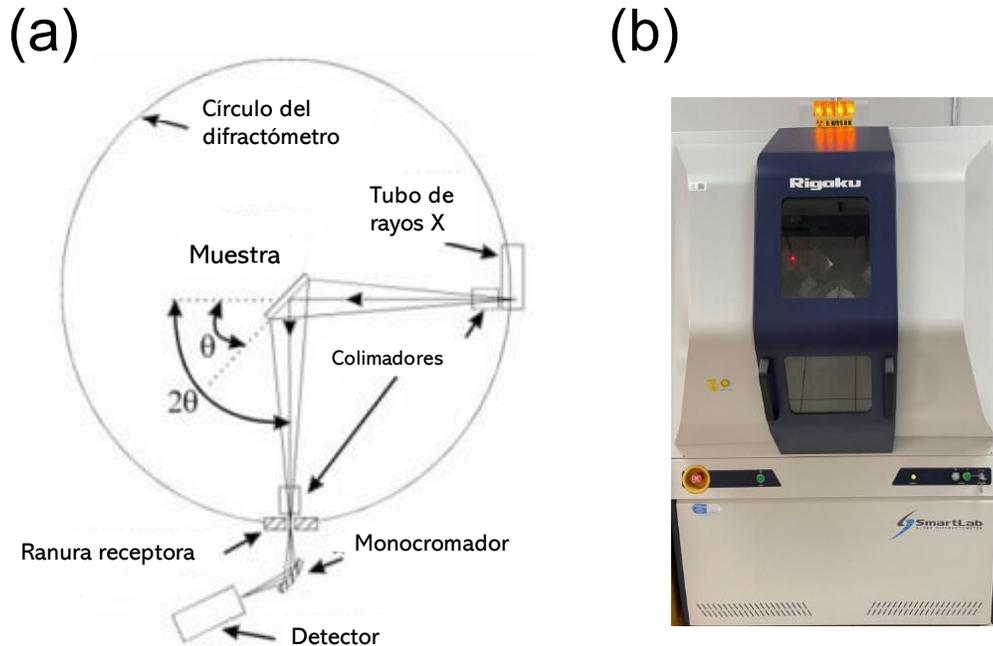
La técnica es ideal para muestras policristalinas en forma de polvo. Es decir, aquellas formadas por cristales diminutos con orientaciones aleatorias. Los

componentes principales de un difractómetro son: (i) un generador eléctrico para producir una elevada diferencia de voltaje; (ii) un tubo productor de rayos X; (iii) un colimador del haz; (iv) un soporte para la muestra; (v) un detector; (vi) un monocromador, y; (vii) un goniómetro [10] [véase la Figura 2.2(a)]. Los rayos X característicos en un difractómetro son producidos cuando se impactan electrones a altas velocidades sobre un blanco metálico (generalmente cobre), el cual emite rayos X a la muestra, misma que difracta alguno de ellos. El difractómetro suele usar un monocromador para filtrar la radiación y solamente dejar la longitud de onda  $K\alpha$  [10,11]. El goniómetro controla la relación angular entre el haz incidente, la superficie de la muestra y el detector. Generalmente este mantiene el mismo ángulo entre el plano focal, el haz incidente y la trayectoria al detector que recibe al haz difractado. Esto significa que los planos cristalinos que serán registrados en el difractograma serán aquellos que sean coplanares con el plano focal y que cumplan la *ley de Bragg*, ecuación (9), a un ángulo de  $2\theta$  para una distancia interplanar  $d$ , para un conjunto particular de planos atómicos,

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (9)$$

donde  $n$  es un número entero conocido como orden de reflexión,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X y  $\theta$  el ángulo entre el haz incidente de rayos X y los planos que difractan [11].

Los difractogramas que se reportan en la presente tesis se hicieron en un difractómetro Smartlab Rigaku [ver Figura 2.2(b)] con las siguientes condiciones y características: (i) detector D/teX Ultra 250; (ii) tubo de rayos X de Cu (longitud de onda  $K\alpha_1 = 1.54059 \text{ \AA}$  y  $K\alpha_2 = 1.54441 \text{ \AA}$ , con filtro  $K\beta$ ); (iii) voltaje de trabajo 40 kV y corriente de 44 mA; (iv) paso angular de  $0.01^\circ$  en un intervalo  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $100^\circ$  con un punto medido cada 0.1 segundos.



**Figura 2.2.** (a) Representación esquemática de los principales componentes de un difractómetro de rayos X [10]. (b) Difractómetro Rigaku modelo Smartlab donde se hicieron los difractogramas de las muestras sintetizadas en este trabajo.

### 2.3 Análisis microestructural y de composición química elemental: microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de rayos X.

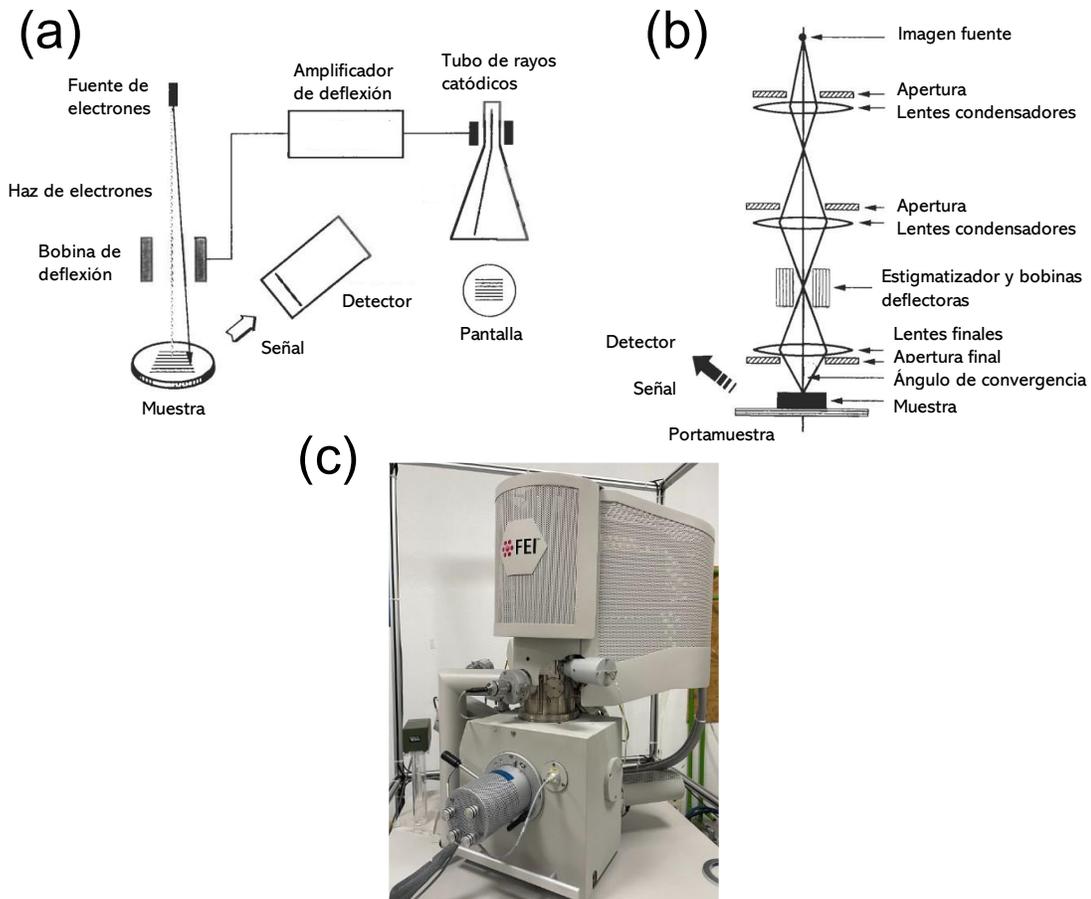
La microscopía electrónica de barrido permite obtener imágenes de la superficie de materiales sólidos [12]. En el SEM un haz concentrado de electrones, provenientes de un filamento (generalmente de tungsteno) el cual se produce mediante una diferencial de potencial (0.5 – 30 kV), barre la superficie de la muestra generando varias señales [13]. Estas resultan de la interacción electrón-muestra y proporcionan información acerca de la morfología superficial y la composición química elemental. La información electrónica recolectada proviene de una sección de la superficie previamente seleccionada y es filtrada por un detector de electrones de acuerdo con la energía que estos poseen. Esto permite formar una imagen de alta definición, con una resolución que puede variar, aproximadamente, entre 0.4 a 20 nm y se pueden conseguir aumentos de 10 a 300 000 X [13].

Los detectores más comunes y de mayor interés en un SEM son:

- Detector de electrones secundarios: proveen información acerca de la topografía y morfología de la superficie de la muestra. Los electrones secundarios provienen del haz primario y son resultado de las dispersiones elásticas. Se caracterizan por ser electrones de baja energía cinética, esto es, menor a 50 eV [13].
- Detector de electrones retrodispersados: tienen menor resolución superficial, pero son sensibles a la variación del número atómico de los elementos en la superficie y poseen una energía cinética superior a los 50 eV [13]. Por ejemplo, los elementos con mayor número atómico presentan un brillo más intenso respecto a elementos más ligeros. El número de conteos captados en este detector es menor respecto al de electrones secundarios.
- Detector de rayos X característicos: captura la energía de los rayos X generados en la superficie de la muestra, que son únicos para cada elemento, lo que permite obtener información semi-cuantitativa acerca de la composición química elemental superficial. Los rayos X detectados cuentan con una energía de 0.1 a 10 KeV [13]. El principio básico de la técnica EDS consiste en analizar la energía de los rayos X que emite la muestra debido al haz de electrones incidente. Como resultado se obtienen espectros EDS característicos de los elementos constituyentes del sistema de estudio. Los sistemas de EDS son complementarios en el uso de SEM para el análisis químico de los materiales de interés.

En las Figuras 2.3(a) y (b) se presenta un esquema general del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido y su configuración óptica.

Las micrografías que se reportan fueron obtenidas en un equipo FEI ESEM-Quanta FEG-250 [Figura 2.3(c)] con una distancia de trabajo de 10 mm, un ancho de haz de electrones de 4.5  $\mu\text{m}$  y una aceleración de voltaje de 25.0 kV.

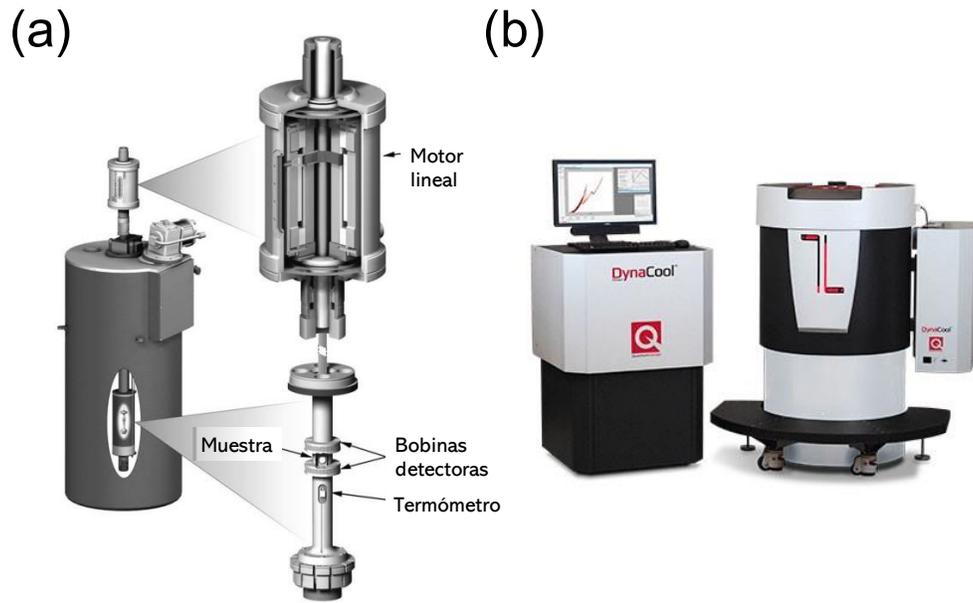


**Figura 2.3.** Representación esquemática de un SEM (a) y su configuración óptica (b) [13]. (c) Microscopio FEI ESEM-Quanta FEG-250 utilizado para realizar los análisis SEM y EDS.

## 2.4 Mediciones de magnetización mediante la técnica de magnetometría vibracional.

La técnica de magnetometría vibracional permite medir el momento magnético de una muestra en función de la temperatura, el campo magnético, o el tiempo. Esto se consigue haciendo vibrar la muestra a una frecuencia fija en presencia de un campo magnético externo [14,15]. La muestra, que es magnetizada por un campo magnético uniforme  $\mu_0 H$ , induce un voltaje en un sistema formado por dos bobinas detectoras [véase la Figura 2.4(a)] Los magnetómetros vibracionales permiten hacer mediciones magnéticas tanto en materiales magnéticamente *suaves* como *duros* en forma de trozos sólidos, polvo y películas delgadas. Las mediciones magnéticas

realizadas se hicieron con la opción de magnetometría vibracional de un sistema de medición de propiedades físicas (PPMS)<sup>TM</sup> modelo Dynacool<sup>TM</sup> de la firma Quantum Design. El mismo se muestra en la [Figura 2.4\(b\)](#).



**Figura 2.4.** (a) Representación esquemática de un magnetómetro vibracional que trabaja en un solenoide superconductor [16]. (b) Sistema de medición de propiedades físicas modelo DynaCool<sup>TM</sup> 9 T de la empresa Quantum Design usado para la caracterización magnética de las aleaciones sintetizadas.

Las mediciones magnéticas se hicieron sobre las aleaciones HoB<sub>2</sub> de la serie 1 y ambas aleaciones de la serie 2 en bulto, las cuales se cortaron con un disco de diamante en forma de barras de aproximadamente 3.0 x 0.5 x 0.5 mm<sup>3</sup>, con el propósito de reducir el factor y el campo interno desmagnetizante. Para la serie 2, también se midieron las muestras en polvo.

Las mediciones realizadas fueron las siguientes:

- Curvas de magnetización en función de la temperatura  $M(T)$  en un intervalo de 2 K a 100 K, medidas a un campo de 5.0 mT en régimen de calentamiento y enfriamiento y en calentamiento a 5.0 T (a 1.0 K min<sup>-1</sup>). A partir de las mismas se estimó la temperatura de Curie  $T_c$  calculando  $dM/dT$  para la curva

a 5.0 mT (en régimen de enfriamiento) y la magnetización de saturación  $M_s$ , respectivamente.

- Isotermas de magnetización medidas de 5 K a 40 K hasta 5.0 T para determinar las curvas de variación de entropía magnética en función de la temperatura  $\Delta S_M(T)$  a partir de la integración numérica de relación de Maxwell.

## 2.5 Referencias bibliográficas.

- [1] Goldston J. Robert, Rutherford H. Paul, Introduction to Plasmas, in: Goldston J. Robert, Rutherford H. Paul (Eds.), **Introduction to Plasma Physics**, 1st ed., Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, Bristol, 1995: pp. 1–2.
- [2] D.A. Gerdeman, N.L. Hecht, The Plasma Arc, in: Gerdeman D. A., Hecht N. L. (Eds.), **Applied Mineralogy**, 1st ed., Springer Vienna, Vienna, 1972: pp. 4–9. <https://doi.org/10.1007/978-3-7091-8293-2>
- [3] R. Knight, R.W. Smith, D. Apelian, **Application of plasma arc melting technology to processing of reactive metals**, International Materials Reviews 36 (1991) 221–252. <https://doi.org/10.1179/imr.1991.36.1.221>
- [4] X. Guo, J. Yu, Y. Hou, Y. Zhang, J. Wang, X. Li, H. Liao, Z. Ren, **Manganese Removal from Liquid Nickel by Hydrogen Plasma Arc Melting**, Materials 12 (2018) 33. <https://doi.org/10.3390/ma12010033>
- [5] N. Terada, K. Terashima, P. Baptista De Castro, C. V Colin, H. Mamiya, T.D. Yamamoto, H. Takeya, O. Sakai, Y. Takano, H. Kitazawa, **Relationship between magnetic ordering and gigantic magnetocaloric effect in HoB<sub>2</sub> studied by neutron diffraction experiment**, Phys Rev B 102 (2020) 94435. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.094435>
- [6] P.B. de Castro, K. Terashima, T.D. Yamamoto, Z. Hou, S. Iwasaki, R. Matsumoto, S. Adachi, Y. Saito, P. Song, H. Takeya, Y. Takano, **Machine-learning-guided discovery of the gigantic magnetocaloric effect in HoB<sub>2</sub>**

- near the hydrogen liquefaction temperature, NPG Asia Mater 12 (2020).  
<https://doi.org/10.1038/s41427-020-0214-y>
- [7] T.D. Yamamoto, H. Takeya, A.T. Saito, K. Terashima, P. Baptista de Castro, T. Numazawa, Y. Takano, **Gas-atomized particles of giant magnetocaloric compound HoB<sub>2</sub> for magnetic hydrogen liquefiers**, Appl Phys A Mater Sci Process 127 (2021) 301. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04458-0>
- [8] P. Baptista de Castro, K. Terashima, T.D. Yamamoto, S. Iwasaki, A.T. Saito, R. Matsumoto, S. Adachi, Y. Saito, M. ElMassalami, H. Takeya, Y. Takano, **Enhancement of giant refrigerant capacity in Ho<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>B<sub>2</sub> alloys (0.1 ≤ x ≤ 0.4)**, J Alloys Compd 865 (2021) 158881. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158881>
- [9] Michael F. Toney, X-Ray Diffraction, XRD, in: Brundle C. Richard, Evans Charles A., Wilson Jr. Shaun, Fitzpatrick Lee E. (Eds.), **Encyclopedia Of Materials Characterization**, 1st ed., Butterworth-Heinmann, Stoneham, 1992: p. 198.
- [10] W. Harris, G. Norman White, X-ray Diffraction Techniques for Soil Mineral Identification, in: Drees L. Richard, Ulery April L. (Eds.), **Methods of Soil Analysis Part 5**, SSSA Book Series, 2015: pp. 81–115. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.5.c4>
- [11] Cullity B.D., Stock S.R., **Diffraction I: Geometry**, in: Cullity B.D., Stock S.R. (Eds.), Elements of X-Ray Diffraction, 3rd ed., Pearson, Harlow, 2014: p. 96.
- [12] N. Raval, R. Maheshwari, D. Kalyane, S.R. Youngren-Ortiz, M.B. Chougule, R.K. Tekade, **Importance of Physicochemical Characterization of Nanoparticles in Pharmaceutical Product Development**, in: Basic Fundamentals of Drug Delivery, Academic Press, 2019: p. 375. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817909-3.00010-8>
- [13] Brundle C. Richard, Evans Charles A., Wilson Jr. Shaun, **Scanning electron microscopy**, in: Brundle C. Richard, Evans Charles A., Wilson Jr. Shaun,

Fitzpatrick Lee E. (Eds.), Encyclopedia Of Materials Characterization, 1st ed., Butterworth-Heinmann, Stoneham, 1992: pp. 70–78.

- [14] S. Foner, Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer, **Review of Scientific Instruments** 30 (1959) 548–557.  
<https://doi.org/10.1063/1.1716679>
- [15] Dodrill Brad, Lindemuth Jeffrey R., **Magnetic Measurement Techniques for Materials Characterization**, 1st ed., Springer International Publishing, Cham, 2021. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-70443-8>
- [16] B. D. Cullity, C. D. Graham, **Instruments For Measuring Magnetization**, in: Introduction to Magnetic Materials, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2009: p. 69.

## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

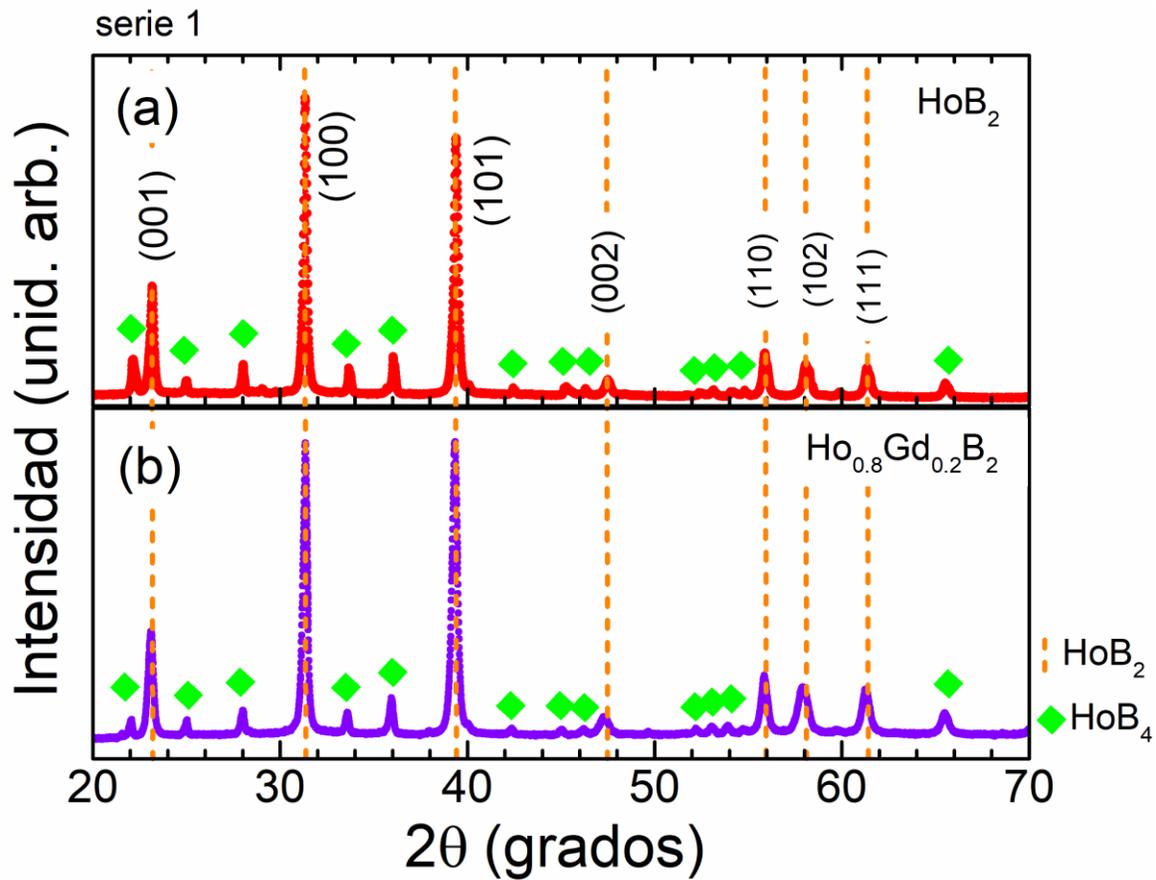
Como se mencionó en la sección 2.1, se realizó la síntesis de dos series de aleaciones. La serie 1 se fabricó con base a la relación estequiométrica de las aleaciones  $\text{HoB}_2$  y  $\text{Ho}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_2$  y la serie 2 con un 5 % de excedente de RE. En el presente capítulo se muestran los resultados de sus análisis por SEM, EDS, DRX y magnetometría vibracional.

### 3.1 Efecto del exceso de RE (5 % wt.) en la composición de fases de las aleaciones $\text{HoB}_2$ y $\text{Ho}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_2$ .

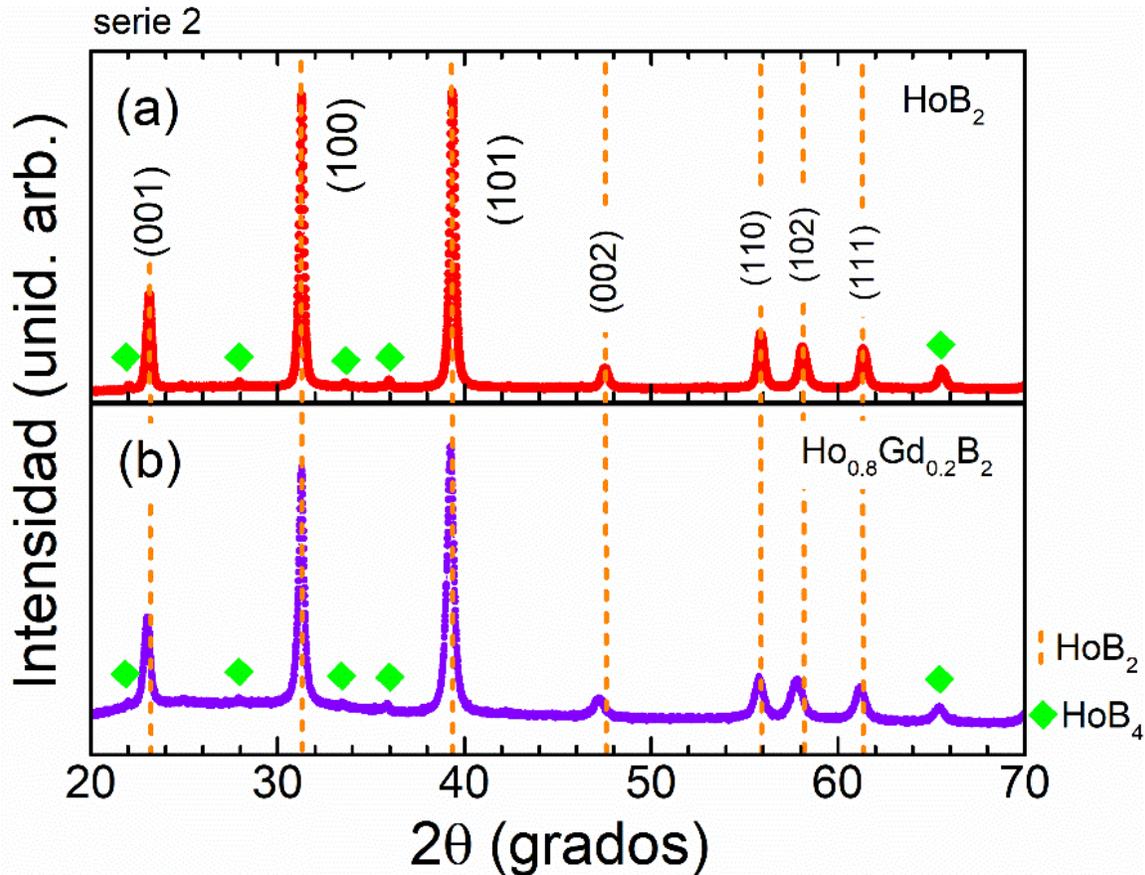
#### 3.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)

En las Figuras 3.1 y 3.2 se muestran los patrones de difracción de rayos X para las muestras pulverizadas de las series 1 y 2, respectivamente. De acuerdo con las cartas cristalográficas consultadas se identificaron las reflexiones de Bragg para la fase  $\text{HoB}_2$  con estructura hexagonal perteneciente al grupo espacial  $P6/mmm$ ). Además, se observó la presencia de reflexiones de menor intensidad, por su posición angular, que corresponden a la fase secundaria  $\text{HoB}_4$ . Este resultado es congruente con los trabajos reportados previamente por otros autores para estas aleaciones [1–5]. Las cartas cristalográficas consultadas fueron [04-004-5564] y [01-074-6667] para los compuestos  $\text{HoB}_2$  y  $\text{HoB}_4$ , respectivamente. Es interesante notar que en los difractogramas de ambas series para la composición  $\text{Ho}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_2$  posee la misma estructura, lo que demuestra la formación de una solución sólida. No obstante, para las aleaciones  $\text{Ho}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_2$  de ambas series, se aprecia un ligero corrimiento en la posición de los picos característicos de la fase primaria hacia ángulos  $2\theta$  ligeramente mayores respecto a la fase  $\text{HoB}_2$  reportada en la carta cristalográfica. Esto es de esperar y está asociado al dopaje. Según se ha reportado [5], la sustitución progresiva de Ho por Gd forma una solución sólida, hasta  $x = 0.4$ . A medida que aumenta el contenido de este elemento aumenta el volumen de celda elemental. De nuestra parte queda el refinamiento Rietveld a ambas series de aleaciones.

Para los difractogramas de la serie 1, mostrados en la [Figura 3.1](#), se aprecian reflexiones de intensidad considerable para la fase secundaria  $\text{HoB}_4$ . Es importante mencionar que en los patrones de la serie 2, mostrados en las [Figura 3.2](#), la intensidad de los picos asociados a la fase  $\text{HoB}_4$  disminuye significativamente.



**Figura 3.1.** Patrones de difracción de rayos X para la serie 1: (a)  $\text{HoB}_2$ , y; (b)  $\text{Ho}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_2$ . En la parte inferior derecha de los difractogramas se muestra la leyenda que identifica las reflexiones de Bragg de las fases presentes.



**Figura 3.2.** Patrones de difracción de rayos X para la serie 2: (a)  $\text{HoB}_2$ , y; (b)  $\text{Ho}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_2$ . En la parte inferior derecha de los difractogramas se muestra la leyenda que identifica las reflexiones de Bragg de las fases presentes.

A pesar de las precauciones tomadas durante el proceso de fabricación, la fase  $\text{HoB}_4$  se encuentra presente, lo que concuerda con lo reportado en la literatura [2,4–7]. Sin embargo, a pesar de la presencia de  $\text{HoB}_4$ , un material que experimenta una transición antiferromagnética a una temperatura de Néel,  $T_N$ , de 7.1 K [8], las aleaciones obtenidas, como se verá más adelante, presentan elevados valores de  $|\Delta S_M|^{\text{máx}}$  (lo que concuerda con lo reportado en la literatura).

La existencia de la fase  $\text{HoB}_4$ , presente en todos los difractogramas, se puede asociar a la dificultad que presenta fabricar estas aleaciones, tal y como se detalló en el capítulo 1. Además, como se indica en el diagrama de fases de la Figura 1.4,

el HoB<sub>2</sub> se forma peritécticamente a partir de la fase sólida (HoB<sub>4</sub>) y de una fase líquida.

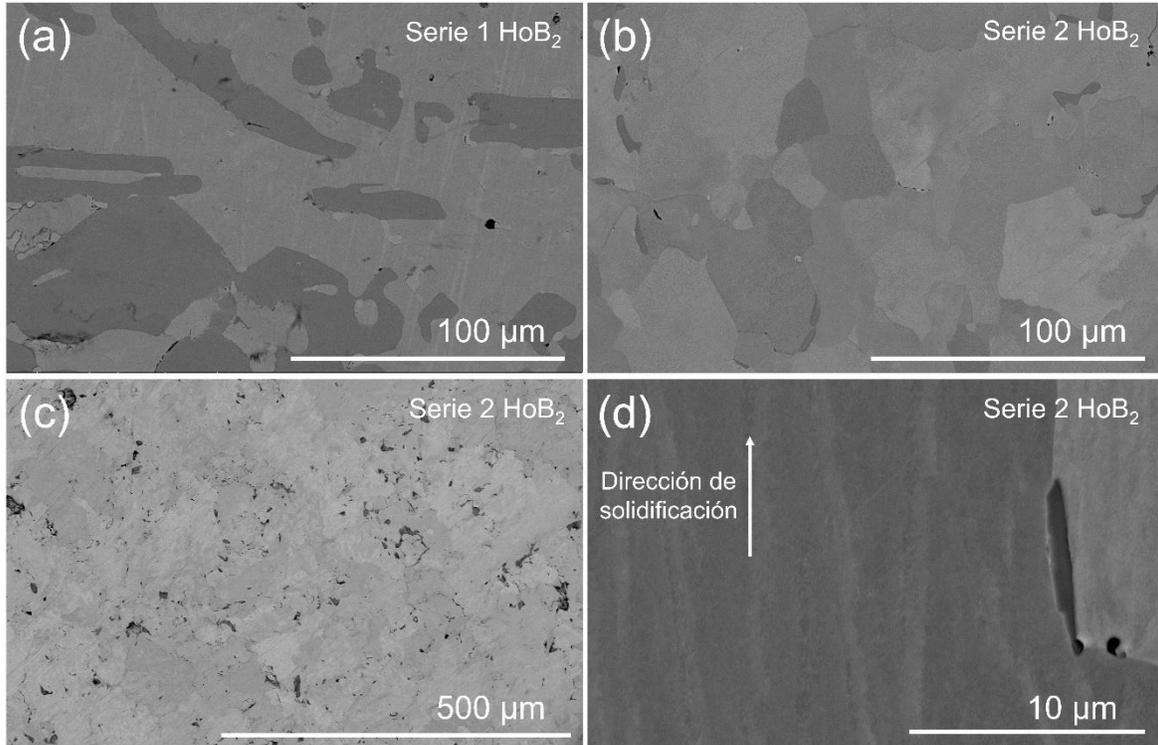
### 3.1.2 Análisis microestructural.

Todas las micrografías que se muestran a continuación fueron tomadas en un plano paralelo al gradiente de temperatura.

En la [Figura 3.3](#) se muestran micrografías SEM en régimen de electrones retrodispersados de la aleación HoB<sub>2</sub> para ambas series. Para su observación las muestras no fueron atacadas químicamente. La [Figura 3.3\(a\)](#) corresponde a la serie 1 en la que se observa el fuerte contraste de tonalidades de gris, potencial indicativo de zonas ricas en alguno de los dos elementos del compuesto intermetálico. Desafortunadamente, el análisis por EDS no arrojó resultados confiables que permitieran identificar composicionalmente bien ambas zonas. Sin embargo, para las zonas más oscuras revelaron una cantidad ligeramente mayor de B que para las claras. Esto también fue observado para la aleación de la serie 2, con la diferencia de que las zonas más oscuras aparecen en menor proporción, como se puede apreciar en la [Figura 3.3\(b\)](#), lo que se traduce en una mejor homogenización. Esto sugiere que estas zonas corresponden a la fase HoB<sub>4</sub>. Resultados similares se muestran para imágenes SEM, obtenidas también en régimen de electrones retrodispersados para partículas de HoB<sub>2</sub> reportadas por otros autores [\[6\]](#).

Una característica de las aleaciones para este compuesto intermetálico es que en las micrografías se observa la presencia de poros, como muestra la [Figura 3.3\(c\)](#).

Es conocido que la fabricación de las aleaciones mediante la fundición en horno de arco eléctrico tiende a ocasionar el crecimiento preferencial de granos en la dirección de solidificación del material. El gradiente de temperatura es perpendicular a la platina, o crisol, de cobre lo que provoca que crezcan cristales orientados inhomogéneamente, como lo reportan para el HoB<sub>2</sub> *Zhou y colaboradores* [\[1\]](#). La [Figura 3.3\(d\)](#) muestra una región en la que se manifiesta la tendencia al crecimiento preferencial de los granos para la aleación HoB<sub>2</sub> de la serie 2, sin embargo, esto no ocurre de manera general, solo de forma localizada.

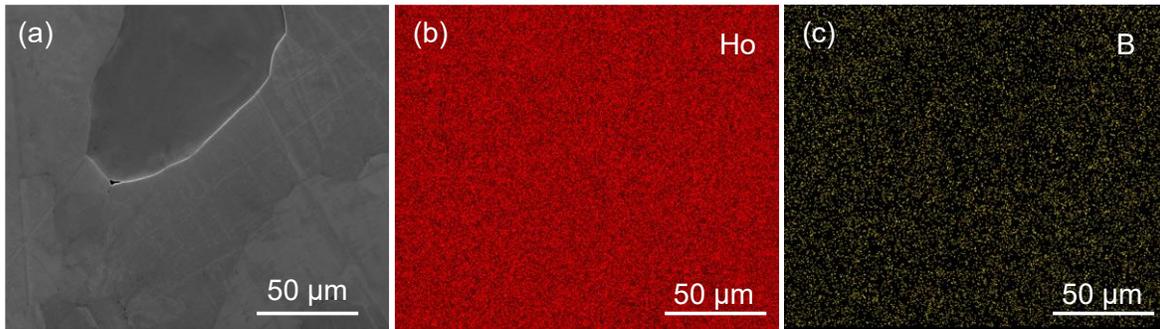


**Figura 3.3.** Micrografías de la aleación HoB<sub>2</sub> de la serie 1 **(a)** y de la serie 2 **(b)**. Nótese que en la primera el contraste en las tonalidades de gris es más pronunciado que en la segunda. **(c)** Micrografía a menor aumento de la aleación HoB<sub>2</sub> de la serie 2 en donde se observa la presencia de poros en la muestra. **(d)** Micrografía para la misma aleación de la serie 2 donde se aprecian surcos verticales que sugieren el crecimiento preferencial local de granos.

Aun cuando el análisis semicuantitativo no resultó confiable para determinar la composición química elemental se hizo un mapeo químico por EDS en las aleaciones de la serie 2 para conseguir información sobre la distribución de los elementos.

Se seleccionó una región de la superficie para la aleación HoB<sub>2</sub> [que se muestra en la [Figura 3.4\(a\)](#)] en la que se hizo un mapeo químico elemental por EDS. En las [Figuras 3.4\(b\)](#) y [\(c\)](#) se muestran los resultados del mismo. El color rojo representa al Ho y el color amarillo al B, respectivamente. Del mapeo se reveló una distribución homogénea de ambos elementos.

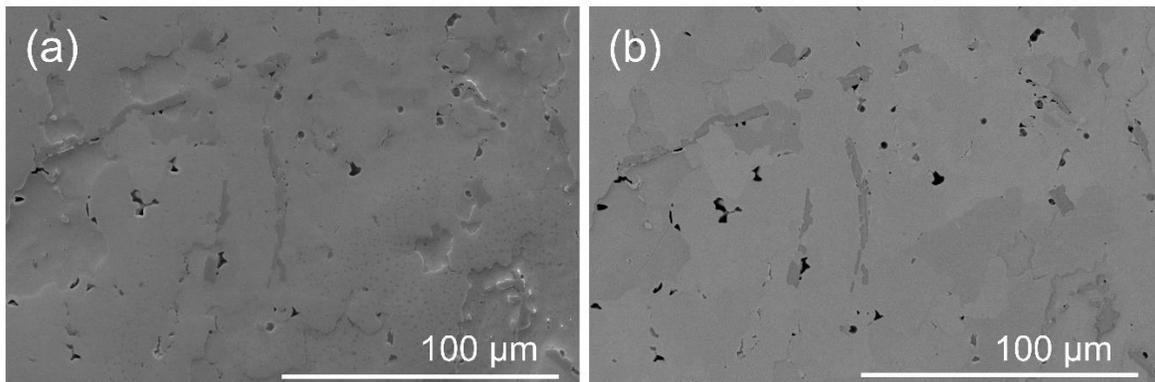
HoB<sub>2</sub> serie 2



**Figura 3.4.** (a) Micrografía de electrones secundarios para una zona la aleación en la que se le realizó un mapeo químico elemental por EDS. Distribución del Ho (color rojo) (b) y Distribución del B (color amarillo) (c).

Para la aleación Ho<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>B<sub>2</sub>, únicamente se realizó análisis microestructural para la muestra en bulto de la serie 2, debido a que los resultados obtenidos para la aleación HoB<sub>2</sub> con 5% en exceso de tierra rara resultaron mejores que los obtenidos para la serie 1. Esto es, no se hicieron más análisis para la aleación de la serie 1 dopada con Gd. Las Figuras 3.5(a) y (b) son micrografías de electrones secundarios y retrodispersados de una misma zona para la composición Ho<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>B<sub>2</sub>. En ellas se aprecia la morfología de la muestra, para el primer caso y el contraste de grises para el segundo. En estas figuras también se logra apreciar que, como sucede en la aleación principal, hay porosidad.

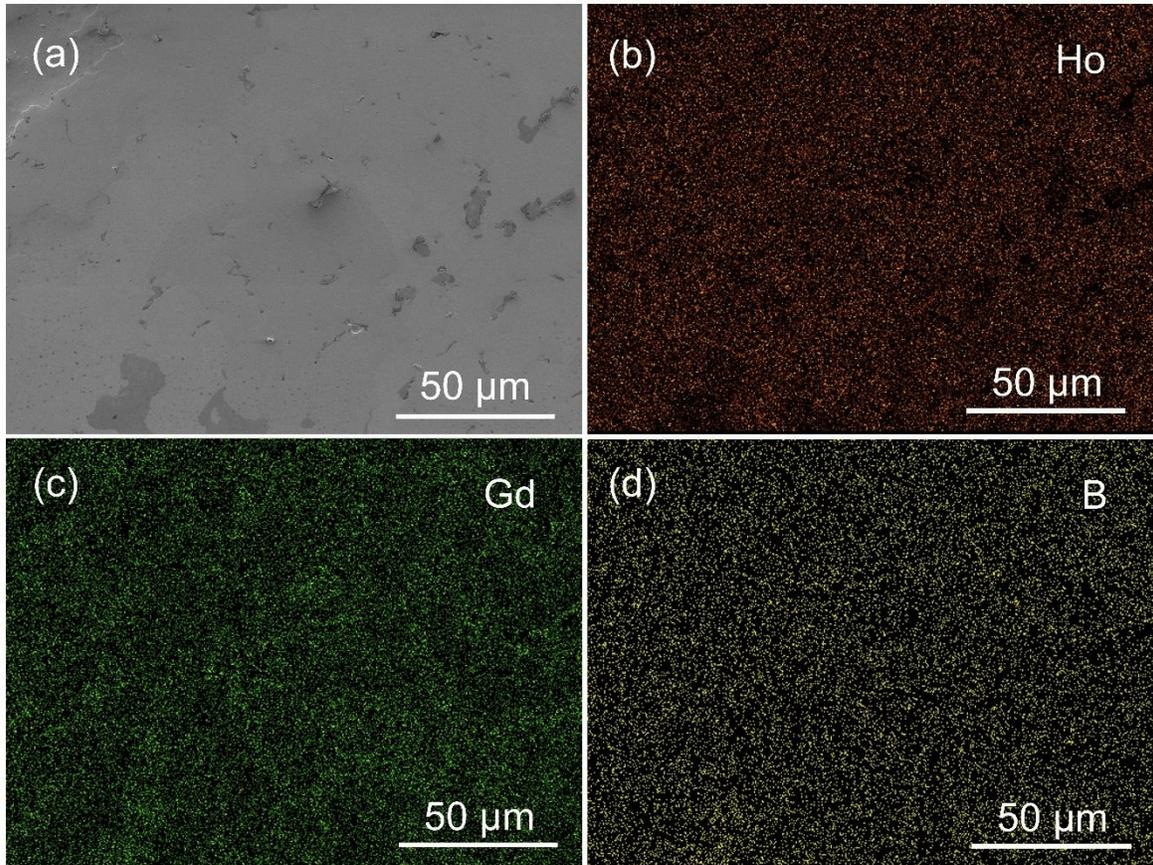
Ho<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>B<sub>2</sub> serie 2



**Figura 3.5** Micrografías de electrones secundarios (a) y retrodispersados (b) para la aleación Ho<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>B<sub>2</sub>.

La [Figura 3.6\(a\)](#) muestra una micrografía de electrones secundarios para la aleación dopada con Gd, a cuya zona se le realizó un mapeo químico elemental por EDS. En las [Figuras 3.6 \(b\), \(c\), y \(d\)](#) se presenta la distribución de los elementos, Ho, Gd y B (en los colores naranja, verde y amarillo, respectivamente). Se aprecia que estos presentan una distribución homogénea en la aleación.

### Ho<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>B<sub>2</sub> Serie 2



**Figura 3.6.** (a) Área seleccionada para el mapeo químico elemental por EDS para la aleación Ho<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>B<sub>2</sub>. Las figuras (b), (c) y (d) representan la distribución del Ho, Gd y B.

### 3.1.3 Análisis termomagnético.

Se realizaron mediciones de las curvas  $M(T)$  a un campo  $\mu_0 H = 5.0$  mT en régimen ZFC-FC y a  $\mu_0 H = 5.0$  T en régimen de calentamiento ( $1.0$  K  $\text{min}^{-1}$ ). En todos los casos, las mediciones se hicieron sobre una pequeña muestra en forma de barra y el campo se aplicó según su eje mayor, esto es, en dirección paralela al gradiente

de temperatura. También se caracterizaron muestras en polvo con el objetivo de conocer el efecto de la pulverización manual en las propiedades magnéticas.

En las Figuras 3.7, 3.8 y 3.9 se muestran las curvas  $M(T)$  a 5.0 mT y 5.0 T, para ambas series en bulto de  $\text{HoB}_2$ , la muestra de la serie 2 de  $\text{Ho}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_2$  y los polvos de ambas aleaciones de la serie 2, respectivamente. A partir de estas curvas se determinó la  $M_s$  (a 2 K y 5.0 T) y la  $T_C$ ; estas última se estimó a partir de la curva  $M(T)$  a  $\mu_0 H = 5.0$  mT en régimen FC por medio de la primera derivada de la magnetización respecto a la temperatura. Se estima que el error en la determinación de la  $T_C$  es de  $\pm 1$  K. En los gráficos insertados de estas figuras se muestran las curvas  $dM/dT(T)$  a 5 mT, mismas a las que se les calculó el semiancho de la curva,  $\delta T_{\text{FWHM}}$ . Por su parte en la Tabla 3.1 se recogen los valores obtenidos para estas tres magnitudes..

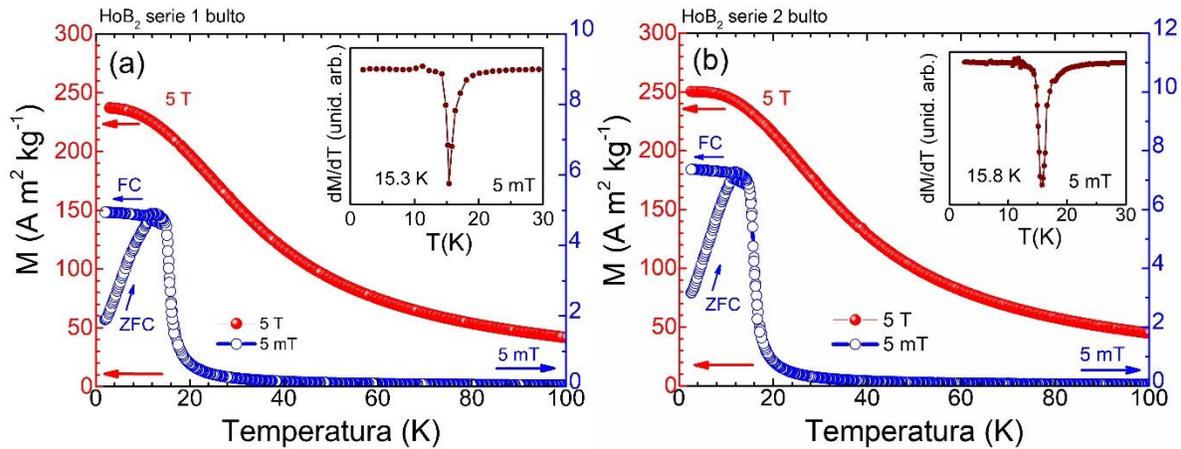
**Tabla 3.1.** Valores de  $M_s$  a 2 K y 5.0 T y  $T_C$  para las aleaciones analizadas en forma de bulto y polvo.

Aleación	Muestra	$M_s^{2\text{K} - 5.0\text{T}}$ ( $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ )	$T_C$ (K)	$\delta T_{\text{FWHM}}$ (K)
$\text{HoB}_2$	Bulto serie 1	237	15.3	1.4
	Bulto serie 2	250	15.8	1.4
	Polvo serie 2	254	18.0	5.8
$\text{Ho}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_2$	Bulto serie 2	242	24.8	6.6
	Polvo serie 2	232	27.0	19.2

Para ambas aleaciones en bulto de  $\text{HoB}_2$  se obtuvo una  $T_C$  alrededor de los 15 K, como se puede ver en la Figuras 3.7, resultado coherente con lo reportado en la literatura [1–3]. Es importante notar que las curvas  $dM/dT(T)$  no revelan anomalía alguna alrededor de los 7 K, que es la temperatura de transición de esta fase AFM. La aleación  $\text{HoB}_2$  de la serie 1 presenta una  $M_s$  menor [véase la Figura 3.7(a)] en comparación con la de la serie 2 [véase la Figura 3.7(b)], lo cual concuerda con que esta muestra presenta, como es de esperar, una mayor cantidad de fase secundaria

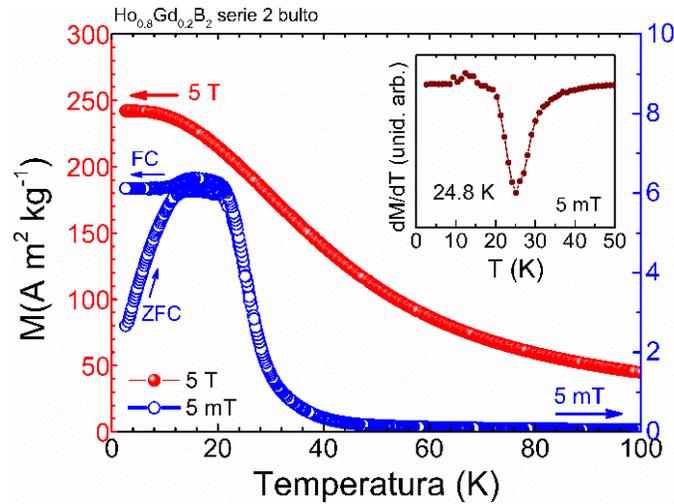
HoB<sub>4</sub> (según reveló el difractograma). Esto debe repercutir en una menor respuesta magnetocalórica.

En el caso de las curvas a 5.0 T no hay diferencia apreciable en la  $M_s$  para las aleaciones de la serie 2.



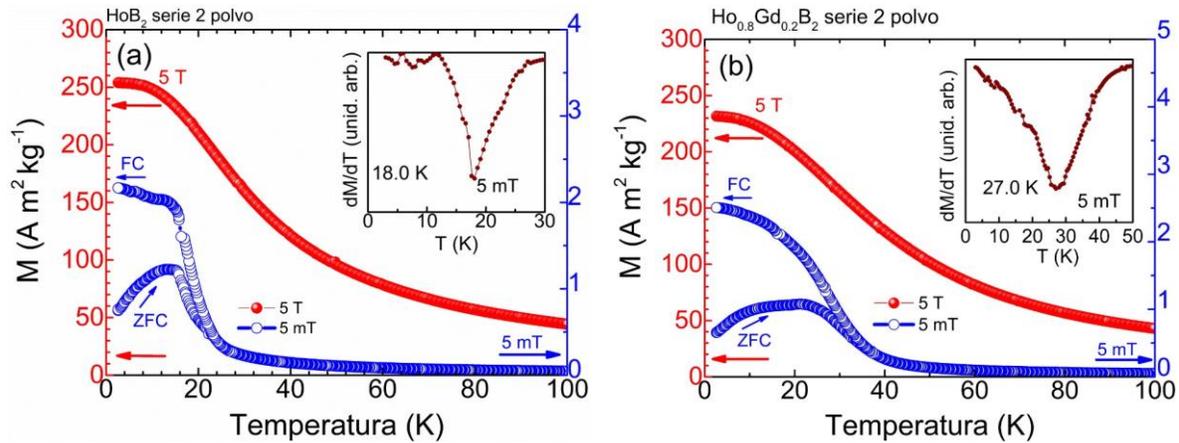
**Figura 3.7.** Curvas  $M(T)$  a 5 mT (azul) y a 5 T (rojo) para las series 1 (a) y 2 (b) de la aleación HoB<sub>2</sub>. Los recuadros insertados muestran la primera derivada de la magnetización respecto a la temperatura ( $dM/dT$ ) en régimen FC.

La  $M_s$  a 5.0 T para la aleación Ho<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>B<sub>2</sub> en bulto de la serie 2 es ligeramente menor que la de la aleación HoB<sub>2</sub>, además de experimentar la transición PM-FM en  $T = 24.8$  K, es decir, la adición de Gd hace que la  $T_C$  se recorra a temperaturas más altas, en este caso por 9 K, como se puede ver en la [Figura 3.8](#). Nótese también que la transición es más ancha que para el HoB<sub>2</sub>.



**Figura 3.8.** Curvas  $M(T)$  a 5 mT (azul) en regímenes ZFC y FC y a 5 T (rojo) para la aleación  $\text{Ho}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_2$  en bulto de la serie 2. El recuadro insertado muestra la primera derivada de la magnetización respecto a la temperatura ( $dM/dT$ ) en régimen FC.

Para el caso de las muestras en polvo de la serie 2, se pueden destacar tres cosas: i) la  $M$  que se alcanza a bajo campo es menor al compararla con la de las muestras en bulto; ii) la transición magnética es más ancha [véase la curva  $dM/dT(T)$  en las Figuras 3.9(a) y (b)] esto se puede cuantificar mediante el semiancho de las curvas  $dM/dT(T)$ ,  $\delta T_{\text{FWHM}}$ , que, como muestra la Tabla 3.1 aumenta para las muestras en polvo en comparación con las muestras en bulto. Este resultado anticipa que para las muestras en polvo las curvas  $\Delta S_M(T)$  serán más anchas en comparación con las de su contraparte en bulto, y; iii) la  $T_C$  se recorre hacia temperaturas más elevadas respecto a la de las muestras en bulto. Lo primero puede deberse a una menor facilidad de desplazamiento de las paredes de dominio a bajo campo, debido a los defectos cristalinos que el proceso de pulverización manual provoca en el material. Para la composición  $\text{HoB}_2$  la muestra en polvo presenta una  $T_C$  de 18 K [Figura 3.9(a)], mientras que para el  $\text{Ho}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_2$  la  $T_C$  se estima en 27.0 K [Figura 3.9(b)]. Es decir, el pulverizado de las muestras eleva la  $T_C$  de ambas aleaciones y aumenta el ancho de la transición ferromagnética, efecto que debe ser objeto de un estudio posterior.



**Figura 3.9.** Curvas  $M(T)$  a 5 mT (azul) y a 5 T (rojo) para muestras pulverizadas de  $\text{HoB}_2$  (a) y  $\text{Ho}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_2$  (b). Los recuadros insertados muestran la primera derivada de la magnetización respecto a la temperatura ( $dM/dT$ ) en régimen FC.

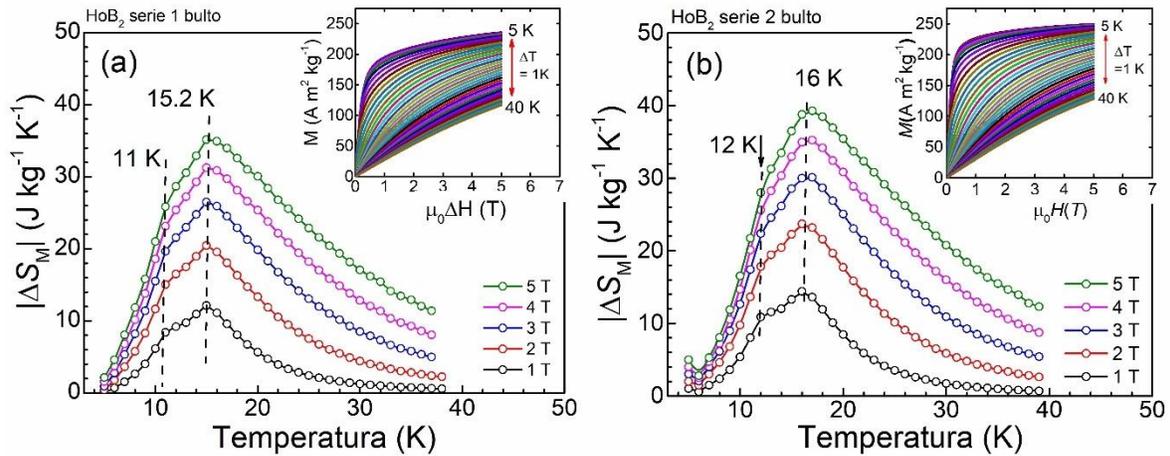
### 3.2 Propiedades magnetocalóricas.

Para las aleaciones mencionadas en la sección anterior se midió un conjunto isotermas de magnetización en función del campo magnético aplicado [curvas  $M(\mu_0H)$ ] en el intervalo de temperatura de 5 a 40 K, a un paso de 1 K, hasta un campo de 5.0 T en la región de la transición magnética. A partir de las mismas se determinaron las curvas  $\Delta S_M(T)$  mediante la relación de Maxwell.

En las Figuras 3.10, 3.11 y 3.12 se muestran las curvas  $\Delta S_M(T)$ , para ambas series en bulto del  $\text{HoB}_2$ , el bulto de la serie 2 del  $\text{Ho}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_2$  y los polvos de ambas aleaciones de la serie 2, respectivamente. Los gráficos insertados en cada caso muestran las curvas  $M(\mu_0H)$  medidas.

La Figura 3.10(a) corresponde a la muestra  $\text{HoB}_2$  de la serie 1. La muestra en bulto de la serie 1 experimenta el  $|\Delta S_M|^{\max}$  alrededor de los 15.2 K, en tanto que para la serie 2 se encuentra aproximadamente a los 16 K. Además, se tiene una anomalía a los 11 y 12 K, respectivamente, que está asociado a la transición de reorientación de espín, como se mencionó en el capítulo 1. Para un campo magnético aplicado de 5.0 T se tiene una  $|\Delta S_M|^{\max}$  de  $35.2 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , que representa el 87.8% del valor reportado por Castro y colaboradores [3]. Sin embargo, para la barra de la serie 2 [ver Figura 3.10(b)] se alcanzó una  $|\Delta S_M|^{\max}$  de  $39.3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , que representa el 98

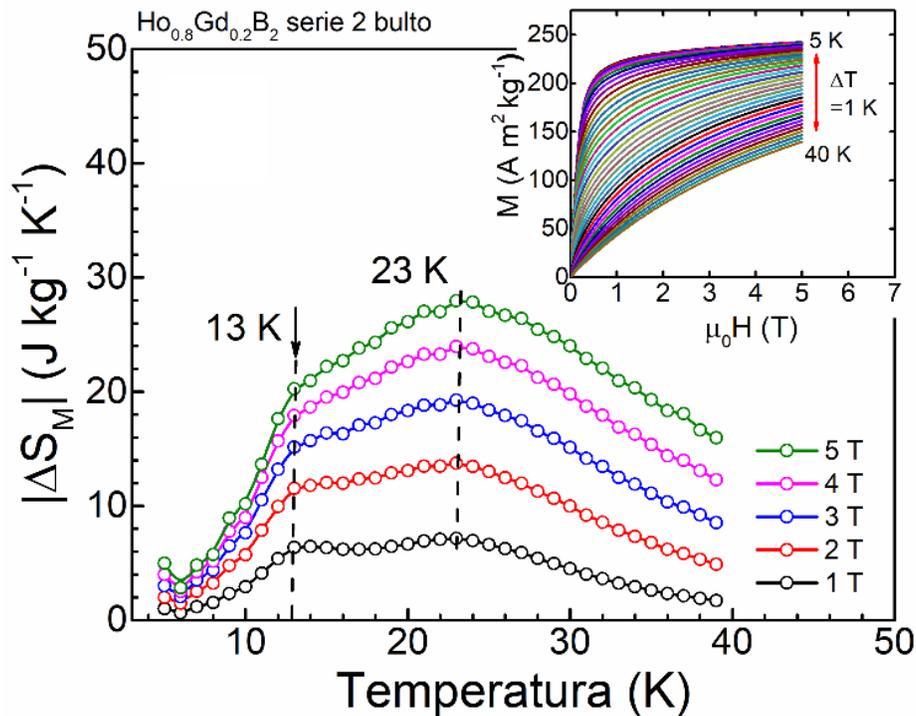
% del valor obtenido por estos autores. De esto se puede concluir que la adición del 5% en exceso de RE compensa en gran medida su pérdida por volatilización durante la fundición por arco eléctrico, con la consiguiente disminución de la fase HoB<sub>4</sub>. Esto último, repercute en la mejora de la respuesta magnetocalórica en comparación con la aleación sin exceso de RE.



**Figura 3.10.** Curvas  $\Delta S_M(T)$  para variaciones de campo magnético entre 1.0 y 5.0 T para la aleación HoB<sub>2</sub> de la (a) serie 1 y (b) serie 2. Los gráficos insertados muestran las curvas  $M(\mu_0 H)$  medidas (entre 5 y 40 K cada 1 K).

Las curvas  $\Delta S_M(T)$  de la aleación Ho<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>B<sub>2</sub> en bulto de la serie 2 se muestran en la Figura 3.11. Para un campo aplicado de 5.0 T, Castro y colaboradores [5], consiguieron  $|\Delta S_M|^{\max} = 30.6 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , valor algo superior a los  $28.0 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  que se alcanzó para el mismo sistema en la presente tesis. De manera general se aprecia que para cualquier variación de campo el  $|\Delta S_M|^{\max}$  es menor respecto al de la aleación principal, sin embargo, las curvas son más anchas, señal de que este sistema presenta una RC más elevada. Además, para variaciones de campo de 1.0 y 2.0 T las curvas  $\Delta S_M(T)$  presentan forma de meseta entre  $T = 23 \text{ K}$  y  $T = 13 \text{ K}$ , que son las  $T_C$  y de reorientación de espín, respectivamente. Esta forma de meseta es una característica deseable para la utilización de un material magnetocalórico en un sistemas de refrigeración magnética ya que además de que aumenta el  $\delta T_{FWHM}$  de la curva  $\Delta S_M(T)$  y por tanto su rango de temperatura de trabajo se tiene un valor relativamente constante en el efecto. Para el caso de la aleación Ho<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>B<sub>2</sub> en

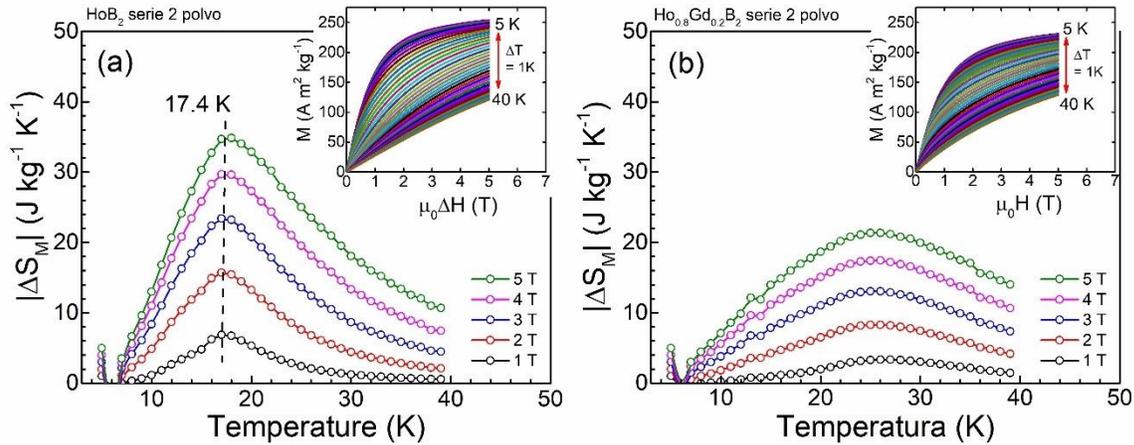
bulto de la serie 2 la curva en forma de meseta se consigue porque el Gd tiene un efecto débil en la reorientación de espín y más pronunciado en la  $T_C$ .



**Figura 3.11.** Curvas  $\Delta S_M(T)$  para valores de  $M(\mu_0\Delta H)$  entre 1.0 y 5.0 T para la aleación  $\text{Ho}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_2$  de la serie 2. Gráfico insertado: curvas  $M(\mu_0H)$  medidas entre 5 y 40 K cada 1 K.

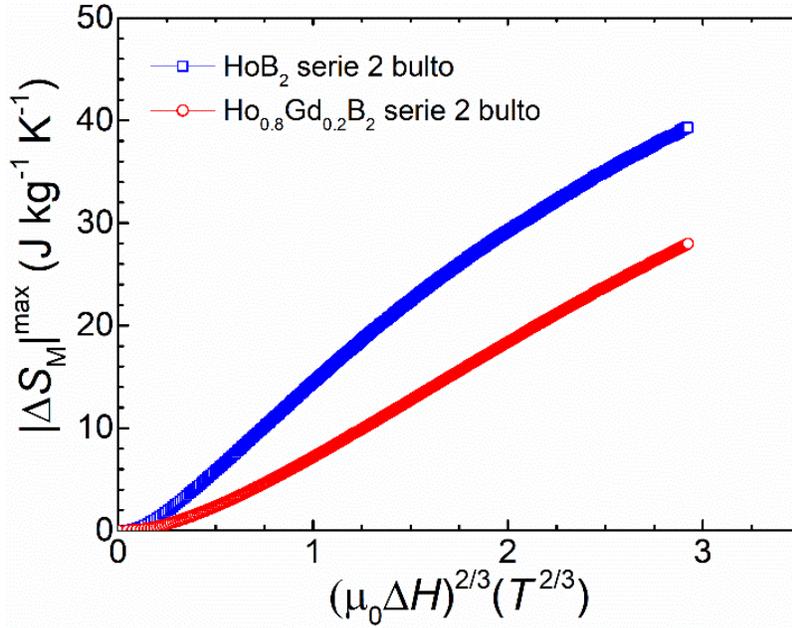
Para las curvas  $\Delta S_M(T)$  de la aleación  $\text{HoB}_2$  de la serie 2 en polvo [ver la [Figura 3.12\(a\)](#)], la  $|\Delta S_M|^{\text{max}}$  es menor para cualquier variación de campo, al compararla con la muestra en bulto de la serie 2. Por ejemplo, para campos de 1.0, 2.0 y 5.0 T se tienen valores de  $|\Delta S_M|^{\text{max}}$  iguales a 6.9, 15.7 y 34.8  $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ , respectivamente. Mientras que para el bulto de la serie 2, mostrada en la [Figura 3.10\(b\)](#), se observa que para variaciones de campo de 1.0, 2.0 y 5.0 T se tienen valores de  $|\Delta S_M|^{\text{max}}$  iguales de 14.4, 23.7 y 39.3  $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ , respectivamente. Nótese, que para el polvo las isothermas se cizallan hacia valores mayores de campo [ver el gráfico insertado en la [Figura 3.12\(a\)](#)]. Esto indica que los ejes de fácil magnetización están distribuidos isotrópicamente, lo que explica la reducción en la  $|\Delta S_M|^{\text{max}}$ .

Para la composición  $\text{Ho}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_2$  se tiene un comportamiento similar; las curvas  $\Delta S_M(T)$  del polvo [mostradas en la [Figura 3.12\(b\)](#)] presentan magnitudes menores que las del bulto. Por ejemplo, para campos de 1.0 2.0 y 5.0 T en el polvo se tienen valores de  $|\Delta S_M|^{\text{max}}$  iguales a 3.4, 8.3 y 21.4  $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ , respectivamente. En tanto que para el bulto [[Figura 3.11](#)] se consiguieron 7.2, 13.7 y 28.0  $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ . Además de que se requiere de campos más intensos para que las curvas  $M(\mu_0 H)$  saturen.



**Figura 3.12.** Curvas  $\Delta S_M(T)$  para valores de  $M(\mu_0 \Delta H)$  entre 1.0 y 5.0 T para la aleación  $\text{Ho}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_2$  de la serie 2 en bulto (a) y en polvo (b). Gráficos insertados: curvas  $M(\mu_0 H)$  medidas (entre 5 y 40 K cada 1 K).

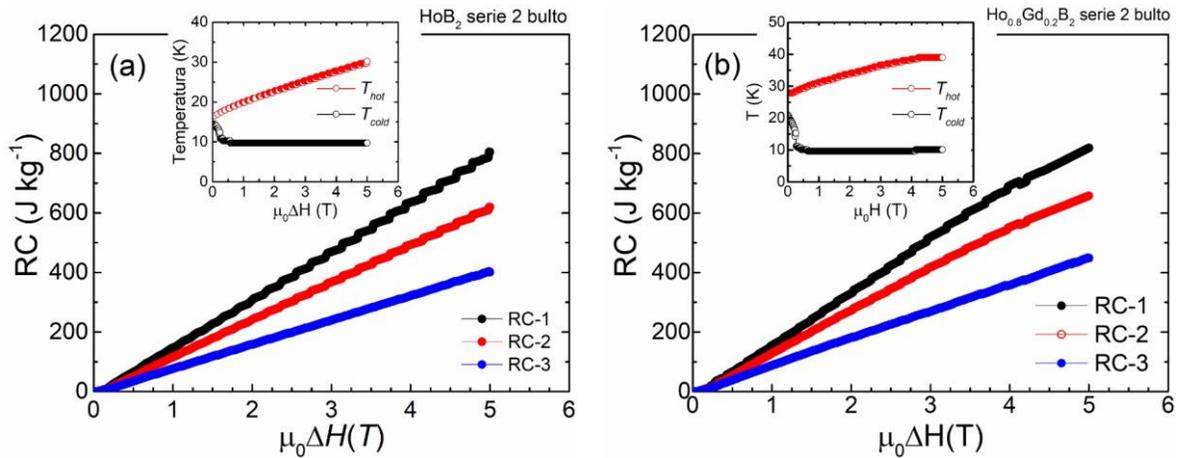
En la [Figura 3.13](#) se presentan curvas  $|\Delta S_M|^{\text{max}}$  en función de  $(\mu_0 H)^{2/3}$  para las aleaciones  $\text{HoB}_2$  y  $\text{Ho}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_2$  en bulto. Las curvas no muestran un comportamiento lineal, esto significa que las aleaciones, si bien son ferromagnéticas, no muestran un comportamiento de tipo campo medio [9], lo que es de esperar debido a la complejidad de la estructura magnética.



**Figura 3.13.** Curvas  $|\Delta S_M|^{\max}$  en función de  $(\mu_0 \Delta H)^{2/3}$  para las barra fabricadas en la dirección del gradiente de temperatura para las aleaciones  $\text{HoB}_2$  y  $\text{Ho}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_2$  de la serie 2.

En la [Figura 3.14](#) se muestran las curvas  $RC-1$ ,  $RC-2$  y  $RC-3$  en función de  $\mu_0 \Delta H$  para las muestras en bulto de ambas aleaciones de la serie 2. Los gráficos insertados muestran cómo varían las temperaturas  $T_{\text{hot}}$  y  $T_{\text{cold}}$ , que definen el semiancho de la curva  $\Delta S_M(T)$ , en función de  $\mu_0 \Delta H$ . Para una variación de campo de 5.0 T se tiene:

- $\text{HoB}_2$ : los valores de  $RC-1$ ,  $RC-2$  y  $RC-3$  son 804, 620 y 401  $\text{J kg}^{-1}$ , respectivamente, en tanto que para  $T_{\text{hot}}$  y  $T_{\text{cold}}$  se tiene 30 y 10 K [ver [Figura 14\(a\)](#)].
- $\text{Ho}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_2$ : los valores de  $RC-1$ ,  $RC-2$  y  $RC-3$  son 819, 658 y 448  $\text{J kg}^{-1}$ , respectivamente, en tanto que para  $T_{\text{hot}}$  y  $T_{\text{cold}}$  se tiene 39 y 10 K [ver [Figura 14\(b\)](#)].



**Figura 3.14.** Curvas RC-1, RC-2 y RC-3, para las aleaciones (a) HoB<sub>2</sub> y (b) Ho<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>B<sub>2</sub> en la dirección de fácil magnetización. Los gráficos insertados son de la temperatura en función del campo magnético aplicado para el reservorio frío y caliente ( $T_{\text{cold}}$  y  $T_{\text{hot}}$  respectivamente)

Estos resultados muestran que la adición de Gd incrementa la RC, a costa de una reducción en  $|\Delta S_M|^{\text{max}}$ . Además, aumenta la temperatura de trabajo del material, definido como  $\delta T_{\text{FWHM}} = T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}}$ , [o bien como el semi-ancho de la curva  $\Delta S_M(T)$ ].

En las [Tabla 3.2](#) y [3.3](#) se resumen los resultados obtenidos para las propiedades magnetocalóricas a 2.0 y 5.0 T en el presente trabajo, y su comparación con lo reportado por otros autores para las aleaciones estudiadas y otros compuestos basados en elementos de tierra rara con buenas propiedades como sustancias refrigerantes para la licuefacción de H<sub>2</sub>. En rigor se consiguió reproducir las propiedades de ambos sistemas de aleaciones.

**Tabla 3.2.** Resultados obtenidos en el presente trabajo para las propiedades magnetocalóricas y su comparación con otros materiales con alto efecto magnetocalórico para la licuefacción de H<sub>2</sub>. Los valores corresponden a una variación de campo de 2.0 T.

Material	$T_C$ (K)	$ \Delta S_M ^{\max}$ (J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$ \Delta T_{ad} ^{\max}$ (K)	RC-1 (J kg <sup>-1</sup> )	RC-2 (J kg <sup>-1</sup> )	RC-3 (J kg <sup>-1</sup> )	$\delta T_{FWHM}$ (K)	$T_{hot}$ (K)	$T_{cold}$ (K)	Ref.
HoB <sub>2</sub> serie 1	15.3	20.4	-	258	201	132	12	22	10	Este trabajo
HoB <sub>2</sub> serie 2	15.8	23.7	-	312	245	157	13	23	10	Este trabajo
HoB <sub>2</sub> serie 2 polvo	18	15.7	-	205	158	104	20	24	11	Este trabajo
HoB <sub>2</sub>	15	24.2	12	-	-	-	-	-	-	[3]
HoB <sub>2</sub>	15.5	22.9	-	-	-	-	-	-	-	[1]
Ho <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.2</sub> B <sub>2</sub> serie 2	24.8	13.8	-	330	272	182	28	39	11	Este trabajo
Ho <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.2</sub> B <sub>2</sub> serie 2 polvo	27	8.3	-	202	158	102	24	38	14	Este trabajo
Ho <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.2</sub> B <sub>2</sub>	22	15.8	-	-	-	-	-	-	-	[5]
HoNi <sub>2</sub>	13.9	16.9	6.7	194	145	101	11	20	9	[10]
ErFeSi	22	14.2	3.4	-	-	-	-	-	-	[11]
DyNi <sub>2</sub>	21.5	13.5	-	209	160	105	16	29	13	[12]

- Indica que el valor no fue reportado en el documento consultado.

**Tabla 3.3.** Resultados obtenidos en el presente trabajo para las propiedades magnetocalóricas y su comparación con otros materiales con alto efecto magnetocalórico para la licuefacción de H<sub>2</sub>. Los valores corresponden a una variación de campo de 5.0 T.

Material	$T_C$ (K)	$ \Delta S_M ^{\max}$ (J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$ \Delta T_{ad} ^{\max}$ (K)	$RC-1$ (J kg <sup>-1</sup> )	$RC-2$ (J kg <sup>-1</sup> )	$RC-3$ (J kg <sup>-1</sup> )	$\delta T_{FWHM}$ (K)	$T_{hot}$ (K)	$T_{cold}$ (K)	Ref.
HoB <sub>2</sub> serie 1	15.3	35.2	-	720	552	359	21	30	9	Este trabajo
HoB <sub>2</sub> serie 2	15.8	39.3	-	804	620	401	20	30	10	Este trabajo
HoB <sub>2</sub> serie 2 polvo	18	34.8	-	679	526	343	20	30	10	Este trabajo
HoB <sub>2</sub>	15	40.1	12	-	-	-	-	-	-	[3]
HoB <sub>2</sub>	15.5	39.2	-	-	-	-	-	-	-	[1]
Ho <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.2</sub> B <sub>2</sub> serie 2	24.8	28.0	-	819	658	448	28	39	11	Este trabajo
Ho <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.2</sub> B <sub>2</sub> serie 2 polvo	27	21.3	-	596	486	339	28	39	11	Este trabajo
Ho <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.2</sub> B <sub>2</sub>	22	30.6	-	899	711	-	-	-	-	[5]
ErCo <sub>2</sub>	30	36	9.5	-	-	-	-	-	-	[13]
HoNi <sub>2</sub>	13.9	27.2	-	522	388	267	19	27	8	[10]
ErFeSi	22	23.1	7.1	365	-	-	-	-	-	[11]
DyNi <sub>2</sub>	21.5	23.5	-	519	390	260	23	36	13	[12]

- Indica que el valor no fue reportado en el documento consultado.

### 3.3 Referencias bibliográficas

- [1] X. Zhou, Y. Shang, T. Luo, Y. Peng, H. Fu, **Large rotating magnetocaloric effect of textured polycrystalline HoB<sub>2</sub> alloy contributed by anisotropic ferromagnetic susceptibility**, Appl Phys Lett 120 (2022) 132401. <https://doi.org/10.1063/5.0088571>
- [2] N. Terada, K. Terashima, P. Baptista De Castro, C. V Colin, H. Mamiya, T.D. Yamamoto, H. Takeya, O. Sakai, Y. Takano, H. Kitazawa, **Relationship between magnetic ordering and gigantic magnetocaloric effect in HoB<sub>2</sub>**

- studied by neutron diffraction experiment**, Phys Rev B 102 (2020) 94435. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.094435>
- [3] P.B. de Castro, K. Terashima, T.D. Yamamoto, Z. Hou, S. Iwasaki, R. Matsumoto, S. Adachi, Y. Saito, P. Song, H. Takeya, Y. Takano, **Machine-learning-guided discovery of the gigantic magnetocaloric effect in HoB<sub>2</sub> near the hydrogen liquefaction temperature**, NPG Asia Mater 12 (2020) 35. <https://doi.org/10.1038/s41427-020-0214-y>
- [4] T.D. Yamamoto, H. Takeya, A.T. Saito, K. Terashima, P. Baptista de Castro, T. Numazawa, Y. Takano, **Gas-atomized particles of giant magnetocaloric compound HoB<sub>2</sub> for magnetic hydrogen liquefiers**, Appl Phys A Mater Sci Process 127 (2021) 301. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04458-0>
- [5] P. Baptista de Castro, K. Terashima, T.D. Yamamoto, S. Iwasaki, A.T. Saito, R. Matsumoto, S. Adachi, Y. Saito, M. ElMassalami, H. Takeya, Y. Takano, **Enhancement of giant refrigerant capacity in Ho<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>B<sub>2</sub> alloys (0.1 ≤ x ≤ 0.4)**, J Alloys Compd 865 (2021) 158881. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158881>
- [6] T.D. Yamamoto, H. Takeya, P.B. De Castro, A.T. Saito, K. Terashima, T. Numazawa, Y. Takano, **Effect of non-stoichiometry on magnetocaloric properties of HoB<sub>2</sub> gas-atomized particles**, IEEE Trans Magn 58 (2022) 2501406. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2022.3167087>
- [7] S. Iwasaki, T.D. Yamamoto, P. Baptista De Castro, K. Terashima, H. Takeya, Y. Takano, **Al substitution effect on magnetic properties of magnetocaloric material HoB<sub>2</sub>**, Solid State Commun 342 (2022) 38–1098. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114616>
- [8] D. Okuyama, T. Matsumura, K. Iwasa, Y. Murakami, **Magnetic phase transition in HoB<sub>4</sub> studied by neutron diffraction**, J Magn Magn Mater 310 (2007) e152–e154. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.10.116>

- [9] H. Oesterreicher, F.T. Parker, **Magnetic cooling near Curie temperatures above 300 K**, J Appl Phys 55 (1984) 4334–4338. <https://doi.org/10.1063/1.333046>
- [10] J.L. Sánchez Llamazares, P. Ibarra-Gaytán, C.F. Sánchez-Valdés, P. Álvarez-Alonso, R. Varga, **Enhanced magnetocaloric effect in rapidly solidified HoNi<sub>2</sub> melt-spun ribbons**, J Alloys Compd 774 (2019) 700–705. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2018.09.305>
- [11] H. Zhang, B.G. Shen, Z.Y. Xu, J. Shen, F.X. Hu, J.R. Sun, Y. Long, **Large reversible magnetocaloric effects in ErFeSi compound under low magnetic field change around liquid hydrogen temperature**, Appl Phys Lett 102 (2013) 092401. <https://doi.org/10.1063/1.4794415>
- [12] P.J. Ibarra-Gaytan, C.F. Sánchez-Valdes, J.L. Sánchez Llamazares, P. Álvarez-Alonso, P. Gorria, J.A. Blanco, **Texture-induced enhancement of the magnetocaloric response in melt-spun DyNi<sub>2</sub> ribbons**, Appl Phys Lett 103 (2013) 152401. <https://doi.org/10.1063/1.4824073>
- [13] H. Wada, Y. Tanabe, M. Shiga, H. Sugawara, H. Sato, **Magnetocaloric effects of Laves phase Er(Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)<sub>2</sub> compounds**, J Alloys Compd 316 (2001) 245–249. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01305-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01305-0)

## CONCLUSIONES

En el presente trabajo se sintetizaron dos series de las aleaciones de composición  $\text{HoB}_2$  y  $\text{Ho}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_2$ , la primera respetando la composición nominal y la segunda con un 5% en exceso de RE. Sus principales conclusiones son las siguientes:

1. Mediante la caracterización estructural se determinó que para ambas series la fase mayoritaria es hexagonal con grupo espacial  $P6/mmm$ . Sin embargo, las aleaciones de ambas series muestran la presencia de la fase secundaria  $\text{HoB}_4$  (vecina al  $\text{HoB}_2$  en el diagrama de binario de fases). Ambos resultados son consistentes con lo reportado por otros autores. Sin embargo, la serie 2 muestra una reducción en la intensidad de las reflexiones correspondientes al  $\text{HoB}_4$  (y una mayor  $M_s$ ) y por consiguiente una menor proporción de ésta lo que indica que esto compensa el corrimiento composicional originado por el elevado número de fundiciones que es necesario hacer para conseguir la incorporación del B a la aleación.

Como se informa en la literatura, la sustitución parcial de Ho por Gd redujo la cantidad de fase  $\text{HoB}_4$ .

2. Aun cuando la preparación de estas aleaciones mediante la fundición por arco eléctrico constituyó un reto desde el punto de vista práctico, se consiguió desarrollar un procedimiento experimental que permitió obtenerlas con propiedades magnetocalóricas similares a las mejores reportadas por otros autores.

3. El análisis microestructural mostró que:

(i) todas las aleaciones muestran cierta porosidad;

(ii) las muestras de la serie 2 son más homogéneas en comparación con las de la serie 1 y;

(iii) en ciertas zonas aisladas de las muestras se observó evidencia de crecimiento preferencial de granos morfológicamente alargados, lo que concuerda con lo reportado por otros autores en la literatura y que está asociado al gradiente de temperatura en que solidifican los lingotes debido a su contacto con la platina de

cobre del horno de arco eléctrico. Sin embargo, no se observó, como reporta uno de los grupos de investigación que ha estudiado estas aleaciones, tendencia masiva al crecimiento direccional en una región lo suficientemente grande como para obtener una muestra y estudiar el comportamiento anisotrópico de sus propiedades magnéticas.

4. Se obtuvo información preliminar sobre el efecto de la pulverización manual sobre las propiedades magnéticas de las aleaciones  $\text{HoB}_2$  y  $\text{Ho}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{B}_2$ . En ambos casos la temperatura de Curie aumenta de 15 K a 18 K y de 25 K a 29 K, respectivamente, y la transición ferromagnética resulta más ancha con la consiguiente disminución en el valor de  $|\Delta S_M|^{\text{max}}$ . Esto sugiere que los defectos pueden tener una influencia significativa en las propiedades intrínsecas de las aleaciones derivadas del compuesto  $\text{HoB}_2$ , aspecto que debe ser objeto de estudio en un trabajo posterior.

5. Para ambas aleaciones de la serie 2, se obtuvieron valores de  $|\Delta S_M|^{\text{max}}$  similares a los reportados en la literatura para una variación de campo de 5.0 T. Para las muestras de  $\text{HoB}_2$   $|\Delta S_M|^{\text{max}} = 39.3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , lo que representa un 98 % de lo reportado por otros autores. Para el  $\text{Ho}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_2$  se alcanzó una magnitud de  $28.0 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (92 % con respecto a la literatura). En lo que respecta a la RC-1 se obtuvieron valores muy altos: 804 y 819  $\text{J kg}^{-1}$  para el  $\text{HoB}_2$  y  $\text{Ho}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_2$ , respectivamente. Se confirmó que para la aleación dopada con Gd RC aumenta, debido al incremento del semiancho de la curva  $\Delta S_M(T)$ . Esto se explica porque la adición parcial de Gd produce un aumento ligero en la temperatura de reorientación de espín y un corrimiento mayor en la  $T_C$ . Para una variación de campo de hasta 2 T, esto se refleja en la obtención de una curva en forma de meseta altamente deseable para un refrigerante magnetocalórico.

En conclusión, el trabajo aquí presentado sienta un precedente importante para investigaciones posteriores que tomen como punto de partida a la aleación  $\text{HoB}_2$  cuyas excepcionales propiedades magnetocalóricas la apuntan como uno de los mejores refrigerantes sólidos para sistemas de licuefacción de hidrógeno. En perspectiva, se prevé sintetizar cintas y consolidados mediante las técnicas de solidificación rápida por temple rotatorio y sinterización por chispa y plasma.