



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

**POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

**Caracterización magnetoestructural y magnetocalórica  
de los compuestos intermetálicos ternarios RFeSi con  
R= Tb y Dy obtenidos por solidificación rápida**

Tesis que presenta

**Manuel Guel Rodríguez**

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., 13 de julio de 2020



## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Caracterización magnetoestructural y magnetocalórica de los compuestos intermetálicos ternarios RFeSi con R= Tb y Dy obtenidos por solidificación rápida**” presentada para obtener el Grado de Maestro en Nanociencias y Materiales fue elaborada por Manuel Guel Rodríguez y aprobada el día **13 de julio de 2020** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

---

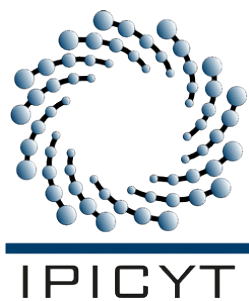
Dr. José Luis Sánchez Llamazares  
(Director de la tesis)

---

Dr. Horacio Flores Zúñiga  
(Miembro del Comité Tutorial)

---

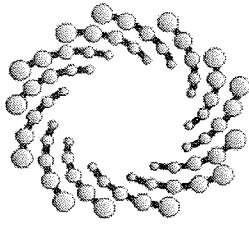
Dr. Jonathan Zamora Mendieta  
(Miembro del Comité Tutorial)



## **Créditos Institucionales**

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

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Conacyt (No. de CVU: 846661) y apoyo financiero del proyecto de Ciencia Básica SEP-CB-2017-2018-A1-S-37066, otorgado por el Fondo Sectorial de Educación Pública (SEP) y el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), cuyo investigador principal es el Dr. César Fidel Sánchez Valdés, de la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez (UACJ).



**IPICYT**

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

## Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 061 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 13 días del mes de julio del año 2020, se reunió a las 16:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

<b>Dr. Horacio Flores Zúñiga</b>	<b>Presidente</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. Jonathan Zamora Mendieta</b>	<b>Secretario</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. José Luis Sánchez Llamazares</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>

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

**MAESTRO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

sustentó el C.

**Manuel Guel Rodríguez**

sobre la Tesis intitulada:

*Caracterización magnetoestructural y magnetocalórica de los compuestos intermetálicos ternarios RFeSi con R= Tb y Dy obtenidos por solidificación rápida*

que se desarrolló bajo la dirección de

**Dr. José Luis Sánchez Llamazares**

El Jurado, después de deliberar, determinó

**APROBARLO**

Dándose por terminado el acto a las 17:10 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 13 días del mes de julio de 2020.

**Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez**  
Jefa del Departamento del Posgrado

**Dr. Marcial Bonilla Marin**  
Secretario Académico



## **Dedicatoria**

Quiero agradecer a mis padres, Manuel y Coral por toda la ayuda brindada desde el inicio hasta la conclusión de este proyecto de vida, así como a mi hermana, Astryd por estar presente y al pendiente de todo.

A mi novia Elzy, por todo su apoyo incondicional, que formó parte muy importante de mi estancia en el instituto.

Y también a mis amigos del laboratorio, Mauricio, Jonathan, Lulú, Daniel, Fernando y Margarita por todos los agradables momentos y consejos proporcionados.

## Agradecimientos

Agradezco a mi asesor, Dr. José Luis Sánchez Llamazares, investigador Titular nivel C, de la División de Materiales Avanzados (DMAv) del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C, por las ideas aportadas al presente trabajo, así como apoyo teórico, de organización de ideas y elaboración de algunas figuras, así como al Dr. Jonathan Zamora Mendieta por su apoyo en la síntesis y caracterización de muestras y al Dr. César Fidel Sánchez Valdés por el cálculo de parámetros relacionados al efecto magnetocalórico en cintas, así como el modelado del compósito a partir de las propiedades de dichas cintas y al Dr. Horacio Flores Zúñiga por el material y apoyo proporcionados.

El autor agradece también al Laboratorio de Investigaciones en Nanociencias Nanotecnología (LINAN) y la DMAv del IPICyT, por facilitar el uso de sus instalaciones para la síntesis y caracterización de materiales RFeSi (R = Tb, Dy). Agradezco el apoyo técnico recibido por parte del personal del LINAN, en particular a Dr. Gladis Judith Labrada Delgado, M. C. Fabiola Estrella Figueroa Cervantes, M. C. Beatriz Adriana Rivera Escoto y M. C. Ana Iris Peña Maldonado. De igual, manera agradezco al CONACYT por su apoyo económico y al Dr. Dr. César Fidel Sánchez Valdés, de la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez (UACJ), por el apoyo recibido para la realización de este trabajo del proyecto de Ciencia Básica SEP-CB-2017-2018-A1-S-37066, otorgado por el Fondo Sectorial de Educación Pública (SEP) y el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).

## Contenido

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

<b>Introducción.</b>	1
Bibliografía.	4
<b>Capítulo 1. Revisión bibliográfica.</b>	7
<b>1.1 Magnetización de los materiales.</b>	7
<b>1.2 Efecto magnetocalórico (EMC).</b>	11
1.2.1: Efecto magnetocalórico asociado a transiciones de segundo orden	11
1.2.2 Medición directa e indirecta del EMC.	13
<b>1.3 Aleaciones ternarias RFeSi con R= Tb y Dy: estructura cristalina, y propiedades magnéticas y magnetocalóricas.</b>	18
1.3.1 Estructura cristalina y propiedades magnéticas intrínsecas.	18
1.3.2 Propiedades magnetocalóricas.	20
<b>Bibliografía</b>	22

<b>Capítulo 2. Desarrollo experimental.</b>	25
<b>2.1 Fabricación de aleaciones.</b>	25
2.1.1 Preparación de aleaciones en bulto mediante fundición por arco eléctrico	25
2.1.2 Obtención de aleaciones por solidificación rápida mediante la técnica de temple rotatorio	28
2.1.3. Tratamientos térmicos.	30
<b>2.2 Difracción de rayos X.</b>	31
<b>2.3 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía por dispersión de rayos X</b>	31
<b>2.4 Mediciones de magnetización mediante magnetometría vibracional</b>	34
<b>Bibliografía.</b>	36
<b>Capítulo 3. Resultados experimentales y discusión.</b>	39
<b>3.1 Análisis estructural y termomagnético</b>	39
<b>3.2 Análisis microscópico y químico elemental</b>	44
<b>3.3 Análisis termomagnético</b>	49
<b>3.4 Propiedades magnetocalóricas.</b>	55
<b>Bibliografía.</b>	64
<b>Conclusiones.</b>	67



## Resumen

En el presente trabajo se reporta la síntesis de las aleaciones ternarias RFeSi con R = Tb y Dy, obtenidas en forma de cinta por solidificación rápida, así como su caracterización estructural, magnética y magnetocalórica. Las muestras en bulto, a partir de las cuales se hicieron las cintas, se fabricaron por fundición en horno de arco eléctrico, mientras que las cintas fueron producidas mediante la técnica de temple rotatorio. Los patrones de difracción de rayos X de las cintas recién solidificadas indican la presencia de una fase principal con estructura tetragonal de tipo CeFeSi (con grupo espacial 129,  $P4/nmm$ ). Sin embargo, también se observó la formación de una fase secundaria identificada como óxidos de tipo  $R_2O_3$  (R = Tb, Dy), que cristalizan en una fase cúbica (con grupo espacial 206,  $Ia\bar{3}$ ). Las cintas presentan una buena homogeneidad química, lo que fue confirmado, tanto por EDS como a través de mapeos elementales. Las micrografías SEM de las cintas muestran orientación parcial de los granos, que tienden a mostrar forma alargada, con su eje mayor perpendicular a sus caras. Por su parte, las curvas  $M(T)$  mostraron que estos compuestos presentan una transición magnética de segundo orden con temperatura de Curie  $T_C$  de 124 y 88 K para R = Tb y Dy, respectivamente, y una magnetización de saturación inferior a la reportada para muestras en bulto. Por su parte, los ciclos de histéresis a 2 K y 5 T muestran campos coercitivos  $\mu_0 H_C$  de 1.67 y 0.85 T, para R = Tb y Dy, lo que evidencia su elevada anisotropía magnetocristalina. Sin embargo, la coercividad se reduce rápidamente con el aumento de la temperatura. Las cintas recién solidificadas muestran valores de  $|\Delta S_M|^{\max}$  inferiores en un 54 % con respecto a los reportados para muestras en bulto: (a) para TbFeSi a 5 (2) T,  $|\Delta S_M|^{\max} = 7.2$  (3.4)  $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$ ; (b) para DyFeSi a 5 (2) T  $|\Delta S_M|^{\max} = 8.1$  (3.8)  $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$ .

**PALABRAS CLAVES:** aleaciones RFeSi (R = Tb, Dy), cintas obtenidas por solidificación rápida; transición de fase magnética de segundo orden, efecto magnetocalórico.

## Abstract

In the present work the synthesis of ternary RFeSi (R = Tb, Dy) ribbons, as well as their structural, magneto-structural and magnetocaloric characterization are reported. From bulk alloys obtained by arc-melting, melt-spun ribbons were produced by melt-spinning technique. Room temperature X-Ray diffraction analyses of as-quenched ribbons show the tetragonal CeFeSi-type crystal structure (space group 129  $P4/nmm$ ), which crystallizes as major phase. A secondary phase, identified as  $R_2O_3$  (R = Tb, Dy) with cubic crystal structure, space group 206 ( $Ia\bar{3}$ ), was also identified. Ribbons show a good chemical homogeneity, as confirmed by elemental mapping and EDS analyses. SEM micrographs show the formation of columnar in shape grains that tend to orient with their longer axis perpendicularly to both ribbon's surfaces. Magnetic measurements confirm that these compounds undergo a second-order magnetic phase transition from the ferromagnetic (FM) to the paramagnetic (PM) state with a Curie temperature ( $T_C$ ) of 124 and 88 K for R = Tb and Dy, respectively. However, the value of saturation magnetization is well below the reported for bulk alloys. Hysteresis loops at 2 K and 5 T show a large coercive field  $\mu_0 H_C$  of 1.67 and 0.85 T, for R = Tb y Dy, which denotes their high magnetocrystalline anisotropy at low temperatures. However, coercivity considerably decreases with the increase in temperature.  $|\Delta S_M|^{max}$  values for as-quenched ribbons are 54 % lower compared to the reported data for bulk alloys. (a) for TbFeSi at 5 (2) T,  $|\Delta S_M|^{max} = 7.2$  (3.4)  $Jkg^{-1}K^{-1}$ ; (b) for DyFeSi at 5 (2) T  $|\Delta S_M|^{max} = 8.1$  (3.8)  $Jkg^{-1}K^{-1}$ .

**KEYWORDS:** RFeSi alloys (R = Tb, Dy), melt-spun ribbons, second-order magnetic phase transition, magnetocaloric effect.

## INTRODUCCIÓN

Durante los últimos 20 años, la investigación sobre materiales con elevado efecto magnetocalórico ha adquirido particular interés debido a su potencial para el desarrollo de una nueva tecnología de refrigeración más eficiente energéticamente que la refrigeración convencional y que, al ser de estado sólido, no contamina de manera directa el medio ambiente. En tal sentido, es importante mencionar que al menos el 15 % del total de la energía que se consume en edificios residenciales y comerciales se utiliza en sistemas de refrigeración (neveras y sistemas de aire acondicionado) [1, 2]. De ahí la importancia de mejorar la eficiencia energética y reducir la emisión de los gases de efecto invernadero generados por dichos sistemas lo que demanda la fabricación de nuevos dispositivos que permitan obtener una eficiencia energética similar o superior, sin perjuicios ambientales.

A causa del consumo energético global de los sistemas de refrigeración y de los perjuicios de los gases que utilizan a la atmósfera de la Tierra, se han explorado diversas opciones para sustituirlos [3]. Sin embargo, aún presentan características que las hace inapropiadas en comparación con la alternativa de estado sólido como, por ejemplo, inflamabilidad, eficiencia y toxicidad, así como limitaciones respecto a las dimensiones que deberían tener estos equipos [3-5]. Por lo tanto, los materiales magnetocalóricos representan una opción relevante como sustancias que permitan desarrollar sistemas de refrigeración para reemplazar los sistemas de refrigeración basados en expansión y compresión de gases, ya que estos pueden alcanzar eficiencias energéticas del ciclo de Carnot de hasta 60% en comparación con el 40% en sistemas de refrigeración convencional [6-8]. Dentro de estos materiales tenemos los que pueden operar en un intervalo de temperatura cercano al ambiente [2, 7, 9], y a temperaturas criogénicas [7, 10-16].

Son de particular interés para propósitos de refrigeración a temperaturas criogénicas los compuestos intermetálicos y las soluciones sólidas basadas en elementos del grupo de los lantánidos, también denominados como “tierras raras” (R), ya que exhiben las mejores propiedades magnetocalóricas, esto es, elevados valores máximos de la variación de

entropía magnética  $|\Delta S_M|^{\max}$  y temperatura adiabática  $\Delta T_{ad}^{\max}$  [17-19]. Al respecto, se han estudiado las propiedades magnetocalóricas de una gran variedad de materiales con miras a su aplicación en sistemas de refrigeración para licuefacción de gases como el hidrógeno, nitrógeno y gas natural, que poseen temperaturas de ebullición de 20, 77 y 111 K, respectivamente [20-25].

De los sistemas de aleaciones con elevado efecto magnetocalórico basados en tierras raras que actualmente se investigan, se seleccionaron para el desarrollo del presente trabajo los compuestos intermetálicos ternarios ferromagnéticos (FM) RFeSi con R = Tb y Dy. Esto se debe a que según se señala en la literatura presentan elevados valores de  $|\Delta S_M|^{\max}$  y  $\Delta T_{ad}^{\max}$  para una variación de campo magnético  $(\mu_0 \Delta H) \leq 2$  T [26], lo que indica su potencial como refrigerantes magnéticos a temperaturas criogénicas, en particular, a temperaturas de licuefacción de gas natural y nitrógeno líquido. Además de este estudio, se han reportado también las propiedades magnetoestructurales y magnetocalóricas de los compuestos isoestructurales con R = Ho y Er [25,29], que presentan temperaturas de transición de 29 y 22 K, respectivamente. Es importante decir que los pocos reportes que existen para los compuestos RFeSi con R = Tb y Dy, corresponden a muestras en bulto obtenidas por la técnica de fundición por arco eléctrico en atmósfera controlada de Ar seguido de un tratamiento térmico prolongado a alta temperatura: 1173 K durante dos semanas [30] y 1373 K por cinco semanas [26].

La conformación de un compósito bifásico con una curva  $\Delta S_M(T)$  en forma de meseta a partir de los compuestos TbFeSi y DyFeSi es factible dadas las características magnetocalóricas de ambas aleaciones [26], ya que poseen curvas  $\Delta S_M(T)$  y  $\Delta T_{ad}(T)$  similares tanto en su forma como en el valor máximo (de  $|\Delta S_M|^{\max}$  y  $\Delta T_{ad}^{\max}$ ), así como temperatura de transición sintonizable entre las  $T_C$  de ambos si se preparan soluciones sólidas de tipo  $Tb_{1-x}Dy_xFeSi$ . La diferencia en la  $T_C$  entre ambos es de 40 K [26]. De hecho, en su trabajo *Zhang et al.* modelaron la curva  $\Delta S_M(T)$  con forma que se aproxima a una meseta entre 70 y 110 K, la cual se puede obtener para un compósito hecho a partir de ambos compuestos intermetálicos extremos (TbFeSi y DyFeSi) y de composiciones intermedias ( $Tb_{1-x}Dy_xFeSi$ ) [26].

Teniendo en cuenta su potencial como materiales magnetocalóricos para el desarrollo de sistemas de licuefacción de gas natural y nitrógeno líquido, y que en los reportes que existen hasta el momento en la literatura se realizan tratamientos térmicos de muy larga duración a alta temperatura lo cual es una dificultad desde el punto de vista de su producción, el presente trabajo tiene como objetivo general evaluar si la síntesis por solidificación rápida mediante la técnica de temple rotatorio permite obtener aleaciones RFeSi con R = Tb y Dy, monofásicas con propiedades similares a las reportadas para muestras en bulto. Esto conlleva la caracterización de sus propiedades estructurales, microestructurales, magnéticas y magnetocalóricas. Por un lado, esta técnica no ha sido utilizada hasta el momento para la síntesis de estas aleaciones y, por otro, posee el aval de que se ha utilizado con éxito para la síntesis de otros compuestos intermetálicos magnetocalóricos basados en elementos de las tierras raras tales como  $RX_2$  con X= Ni y Al [20, 22] y  $La(FeSi)_{13}$  [31]. En general, las muestras obtenidas por esta técnica en estado recién solidificado presentan buena homogeneidad química a nivel microscópico lo que permite en algunos casos prescindir del tratamiento térmico de homogenización para conseguir un material monofásico [20, 22] o, en el peor de los casos, reducir la temperatura y tiempo de tratamiento lo que constituye una mejoría sensible desde el punto de vista de su obtención. Además de lo anterior, el control de los parámetros de síntesis permite conseguir textura cristalográfica con lo cual se pueden mejorar las propiedades magnetocalóricas según una dirección dada [20, 22]. El propósito de nuestro trabajo es también, posteriormente, que las cintas sirvan como precursoras para el diseño de *compósitos* magnetocalóricos bifásicos con una curva  $\Delta S_M(T)$  en forma de meseta previamente modelada. Con este fin se empleará un proceso novedoso de sinterización como el de sinterizado de chispa y plasma (técnica que se conoce en inglés como “Spark Plasma Sintering”, o por sus siglas SPS), tal y como se ha hecho recientemente en aleaciones  $RAI_2$  con R= Ho y Er [32]. La motivación de esto último recae en que, al utilizar un material magnetocalórico, se tiene un pico en su curva  $|\Delta S_M(T)|$  en torno a su temperatura de transición debido a lo cual la eficiencia del ciclo de refrigeración varía continuamente en el intervalo  $\delta T_{FWHM}$ , sin embargo, para un *compósito* se puede conseguir una curva  $\Delta S_M(T)$  en forma de meseta debido a lo cual la eficiencia refrigerativa es constante en todo el intervalo de temperatura de trabajo.

El presente trabajo, además de esta introducción, se estructura en cuatro capítulos de la siguiente manera:

- Capítulo 1: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA. En esta sección se explican conceptos básicos como lo son los fenómenos y ordenamientos magnéticos principales, los tipos de transiciones magnéticas y el efecto magnetocalórico, las unidades en que se dan las magnitudes que se reportan y la descripción de las propiedades más relevantes de los dos compuestos estudiados tales como la estructura cristalina y sus propiedades magnéticas y magnetocalóricas (a partir de lo reportado para aleaciones en bulto).
- Capítulo 2: TÉCNICAS EXPERIMENTALES. Se detalla el proceso de síntesis de las aleaciones, así como las técnicas y equipamientos empleados para su caracterización estructural, microestructural y magnética.
- Capítulo 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN. Se presentan los resultados de las caracterizaciones que se hicieron, así como su interpretación y su comparación con lo reportado en la literatura especializada para aleaciones en bulto.
- Capítulo 4: CONCLUSIONES. Se resumen las principales conclusiones a que se llegaron mediante el presente trabajo sobre el proceso de síntesis empleado y las propiedades que se consiguieron para los compuestos intermetálicos estudiados.

Todas las magnitudes que se miden en el presente trabajo se reportan en el Sistema Internacional de Unidades (SI).

### **Bibliografía.**

[1] Goetzler, W., Goffri, S., Jasinski, S., Legett, R., Lisle, H., Marantan, A. & Zogg, R. (2009). Energy savings potential and R&D opportunities for commercial refrigeration. US Department of Energy, Energy Efficiency and Renewable Energy Building Technologies Program, 23.

[2] Aprea, C., Greco, A., Maiorino, A., & Masselli, C. (2015). Magnetic refrigeration: an eco-friendly technology for the refrigeration at room temperature. In *J. Phys.: Conference Series* (Vol. 655, No. 1, p. 012026). IOP Publishing.

[3] Bolaji, B. O., & Huan, Z. (2013). Ozone depletion and global warming: Case for the use of natural refrigerant—a review. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 18, 49-54.

[4] AIRAH. Air-conditioning and industry refrigerant: refrigeration selection guide. (2003) The Australian Institute of Refrigeration Air-conditioning and Heating (AIRAH), Australia.

- [5] Lorentzen, G., & Pettersen, J. (1993). A new, efficient and environmentally benign system for car air-conditioning. *Int. J. Refrig.*, 16(1), 4-12.
- [6] Lyubina, J. (2017). Magnetocaloric materials for energy efficient cooling. *J. Appl. Phys. D: Appl. Phys.*, 50(5), 053002.
- [7] Franco, V., Blázquez, J. S., Ingale, B., & Conde, A. (2012). The magnetocaloric effect and magnetic refrigeration near room temperature: materials and models. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 42, 305-342.
- [8] Brück, E., Tegus, O., Thanh, D. C., & Buschow, K. H. J. (2007). Magnetocaloric refrigeration near room temperature. *J. Magn. Magn. Mater.*, 310(2), 2793-2799.
- [9] Bhoje, P. A., Priolkar, K. R., & Nigam, A. K. (2007). Room temperature magnetocaloric effect in Ni-Mn-In. *Appl. Phys. Lett.*, 91(24), 242503.
- [10] Luo, Q., Zhao, D. Q., Pan, M. X., & Wang, W. H. (2006). Magnetocaloric effect in Gd-based bulk metallic glasses. *Appl. Phys. Lett.*, 89(8), 081914.
- [11] Li, L., Yuan, Y., Zhang, Y., Pöttgen, R., & Zhou, S. (2015). Magnetic phase transitions and large magnetic entropy change with a wide temperature span in HoZn. *J. Alloys Compd.*, 643, 147-151.
- [12] Li, L., Kadonaga, M., Huo, D., Qian, Z., Namiki, T., & Nishimura, K. (2012). Low field giant magnetocaloric effect in R NiBC (R= Er and Gd) and enhanced refrigerant capacity in its composite materials. *Appl. Phys. Lett.*, 101(12), 122401.
- [13] Mo, Z. J., Shen, J., Yan, L. Q., Wu, J. F., Tang, C. C., & Shen, B. G. (2013). Low-field induced large reversible magnetocaloric effect in Tm<sub>3</sub>Co compound. *J. Alloys Compd.*, 572, 1-4.
- [14] Li, L., Nishimura, K., Usui, G., Huo, D., & Qian, Z. (2012). Study of the magnetic properties and magnetocaloric effect in RCo<sub>2</sub>B<sub>2</sub> (R = Tb, Dy and Ho) compounds. *Intermetallics*, 23, 101-105.
- [15] Li, L., Namiki, T., Huo, D., Qian, Z., & Nishimura, K. (2013). Two successive magnetic transitions induced large refrigerant capacity in HoPdIn compound. *Appl. Phys. Lett.*, 103(22), 222405.
- [16] Li, L., Nishimura, K., & Yamane, H. (2009). Giant reversible magnetocaloric effect in antiferromagnetic GdCo<sub>2</sub>B<sub>2</sub> compound. *Appl. Phys. Lett.*, 94(10), 102509.
- [17] Li, L. W. (2016). Review of magnetic properties and magnetocaloric effect in the intermetallic compounds of rare earth with low boiling point metals. *Chin. Phys. B*, 25(3), 037502.
- [18] Kuz'Min, M. D., & Tishin, A. M. (1993). Magnetocaloric effect part 2: magnetocaloric effect in heavy rare earth metals and their alloys and application to magnetic refrigeration. *Cryogenics*, 33(9), 868-882.
- [19] Green, G., Patton, W., and Stevens, J. (1988). The magnetocaloric effect of some rare earth metals. *Adv. Cryog. Eng.*, (pp. 777-783). Springer, Boston, MA.
- [20] Ibarra-Gaytan, P. J., Sánchez-Valdes, C. F., Sánchez Llamazares, J. L., Álvarez-Alonso, P., Gorria, P., & Blanco, J. A. (2013). Texture-induced enhancement of the magnetocaloric response in melt-spun DyNi<sub>2</sub> ribbons. *Appl. Phys. Lett.*, 103(15), 152401.

- [21] Llamazares, J. S., Ibarra-Gaytán, P., Sánchez-Valdés, C. F., Álvarez-Alonso, P., & Martínez-Iniesta, A. D. (2017). Synthesis and magnetocaloric characterization of rapidly solidified  $\text{ErMn}_2$  melt-spun ribbons. *Intermetallics*, 88, 41-45.
- [22] Llamazares, J. S., Ibarra-Gaytán, P., Sánchez-Valdés, C. F., Álvarez-Alonso, P., & Varga, R. (2019). Enhanced magnetocaloric effect in rapidly solidified  $\text{HoNi}_2$  melt-spun ribbons. *J. Alloys Compd.*, 774, 700-705.
- [23] Si, L., Ding, J., Wang, L., Li, Y., Tan, H., and Yao, B. (2001). Hard magnetic properties and magnetocaloric effect in amorphous  $\text{NdFeAl}$  ribbons. *J. Alloys Compd.*, 316(1-2), 260-263.
- [24] Wang, F. W., Zhang, X. X., and Hu, F. X. (2000). Large magnetic entropy change in  $\text{TbAl}_2$  and  $(\text{Tb}_{0.4}\text{Gd}_{0.6})\text{Al}_2$ . *Appl. Phys. Lett.*, 77(9), 1360-1362.
- [25] Zhang, H., Shen, B. G., Xu, Z. Y., Shen, J., Hu, F. X., Sun, J. R., & Long, Y. (2013). Large reversible magnetocaloric effects in  $\text{ErFeSi}$  compound under low magnetic field change around liquid hydrogen temperature. *Appl. Phys. Lett.*, 102(9), 092401.
- [26] Zhang, H., Sun, Y. J., Niu, E., Yang, L. H., Shen, J., Hu, F. X., & Shen, B. G. (2013). Large magnetocaloric effects of  $\text{RFeSi}$  (R= Tb and Dy) compounds for magnetic refrigeration in nitrogen and natural gas liquefaction. *Appl. Phys. Lett.*, 103(20), 202412.
- [27] Hu, Z., & Bao-Gen, S. (2015). Magnetocaloric effects in RTX intermetallic compounds (R= Gd–Tm, T= Fe–Cu and Pd, X= Al and Si). *Chin. Phys. B*, 24(12), 127504.
- [28] Zhang, H., Gimaev, R., Kovalev, B., Kamilov, K., Zverev, V., & Tishin, A. (2019). Review on the materials and devices for magnetic refrigeration in the temperature range of nitrogen and hydrogen liquefaction. *Physica B: Condensed Matter*, 558, 65-73.
- [29] Zhang, H., Sun, Y. J., Yang, L. H., Niu, E., Wang, H. S., Hu, F. X., & Shen, B. G. (2014). Successive inverse and normal magnetocaloric effects in  $\text{HoFeSi}$  compound. *J. Appl. Phys.* 115(6), 063901.
- [30] Welter, R., Venturini, G., & Malaman, B. (1992). Magnetic properties of  $\text{RFeSi}$  (R= La-Sm, Gd-Dy) from susceptibility measurements and neutron diffraction studies *J. Alloys Compd.*, 189(1), 49-58.
- [31] Gutfleisch, O., Yan, A., & Müller, K. H. (2005). Large magnetocaloric effect in melt-spun La Fe 13– x Si x. *J. Appl. Phys.* 97(10), 10M305.
- [32] Llamazares, J. S., Zamora, J., Sánchez-Valdés, C. F., & Álvarez-Alonso, P. (2020). Design and fabrication of a cryogenic magnetocaloric composite by spark plasma sintering based on the  $\text{RAI}_2$ , laves phases (R= Ho, Er). *J. Alloys Compd.*, 154779.



## CAPÍTULO 1: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 Magnetización de los materiales.

En los materiales magnéticos se pueden presentar dos tipos de transiciones: (a) de primer orden, o magneto-estructurales, que se refieren a aquellas en que a una temperatura dada la red cristalina se modifica cambiando su volumen o la simetría de la estructura trayendo consigo un cambio en sus propiedades magnéticas, y; (b) de segundo orden, se refieren a cambios en el ordenamiento de los momentos magnéticos para una estructura cristalina dada que pasan del estado ferro, ferri o antiferromagnético al paramagnético [1]. Los materiales que presentan transiciones de segundo orden tienen como ventaja, respecto a los de primer orden, con relación al efecto magnetocalórico que no poseen ni histéresis térmica ni magnética considerable, por lo cual, por un lado, es reversible, y, por otro, su capacidad refrigerante no se ve afectada [2]. Las aleaciones que se estudian en la presente tesis, RFeSi con R = Tb y Dy, pertenecen a este segundo grupo.

La magnetización ( $M$ ) es una magnitud que cuantifica el momento magnético por unidad de masa de un material cuando se le aplica un campo magnético externo  $\mu_0 H$  [3]. En el Sistema internacional de unidades (SI)  $\mu_0 H$  se mide en Tesla (T); en esta expresión,  $\mu_0$  es la constante de permeabilidad magnética del vacío ( $4\pi \times 10^{-7}$  H/m).  $M$  se define como:

$$M = \bar{m}/m;$$

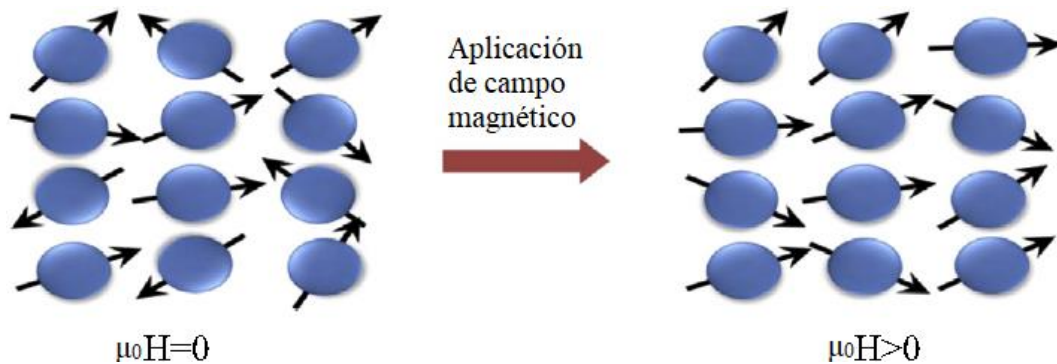
donde  $\bar{m}$  es el momento magnético y  $m$  la masa. Las unidades SI para  $M$  son  $A \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ . Asimismo, la magnitud que mide la fortaleza de la respuesta de un material cuando se le aplica un campo magnético externo es la relación que hay entre la magnetización que en este aparece y el campo aplicado, que se denomina susceptibilidad magnética ( $\chi$ ), y viene dada por  $\chi = M/H$  [4].

Al aplicar un campo magnético externo, los materiales se clasifican de acuerdo con su respuesta en: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferrimagnéticos. A continuación, se explica brevemente su comportamiento y el efecto del campo magnético sobre los mismos [5, 6].

- **Diamagnetismo:** se caracteriza por una susceptibilidad magnética pequeña y negativa ( $\chi \approx -10^{-5} - 10^{-6}$ ) [6]. Los átomos tienen sus capas de electrones ( $e^-$ ) llenas y la  $\chi$  es independiente de la temperatura. Como resultado de poseer capas de  $e^-$  completas, cuando se aplica un campo magnético éste induce un cambio en la cinética orbital de los  $e^-$ , lo cual a su vez produce un momento magnético resultante opuesto a la dirección del campo. Este efecto es débil, ver Fig. 1.3 (a), y al retirarse el campo magnético el momento magnético inducido desaparece [3, 4]. Algunos ejemplos de sustancias diamagnéticas son el Cloruro de Sodio (NaCl), el Óxido de Cobre (CuO) y el Bi.
- **Paramagnetismo:** en este tipo de materiales la tendencia de los momentos magnéticos es alinearse paralelamente al campo aplicado y en el mismo sentido que este, por lo que se obtienen valores de  $\chi$  positivos, pero pequeños, entre  $10^{-5}$  y  $10^{-3}$ . En este caso la orientación es débil, véase Fig. 1.3 (b), por estar contrarrestada y del mismo orden de magnitud de las fluctuaciones térmicas.  $\chi$  es constante con la aplicación de  $\mu_0 H$  a una temperatura fija, pero varía con la temperatura, teniendo mayores valores a menores temperaturas. Si se trata de un material “paramagnético ideal”,  $\chi$  aumentará asintóticamente a 0 K de acuerdo con la Ley de Curie (Ec. 1.1), la cual relaciona la susceptibilidad magnética por unidad de masa ( $\chi_m$ ) con la temperatura ( $T$ ) y la constante de Curie del material ( $C$ ). Sin embargo, si se trata de un material con transición desde el estado paramagnético al ferromagnético (ver Ferromagnetismo) en la región paramagnética  $\chi_m$  obedecerá una ley más general, denominada “Ley de Curie-Weiss”, la cual describe que la curva  $\chi_m(T)$  se incrementa aproximándose asintóticamente a la temperatura  $T_C$  [3].

$$\chi_m = \frac{C}{T} \quad \text{Ec. 1.1}$$

Al retirarse el campo magnético los momentos de un material paramagnético vuelven a orientarse aleatoriamente [3, 4], ver Fig. 1.1. Algunos ejemplos de estos materiales son Al, Pt y Mn [6].

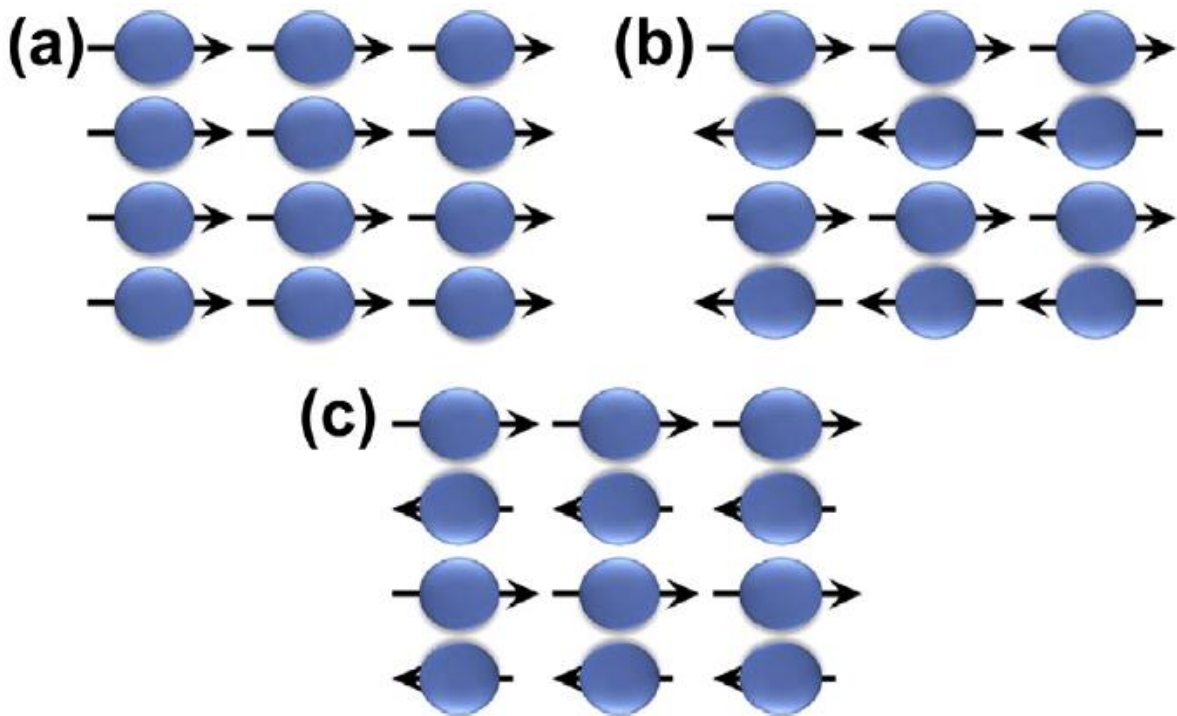


**Figura 1.1.** Esquematación de la alineación de los momentos magnéticos de un material paramagnético en ausencia (izquierda) y presencia de campo magnético [adapt. 4].

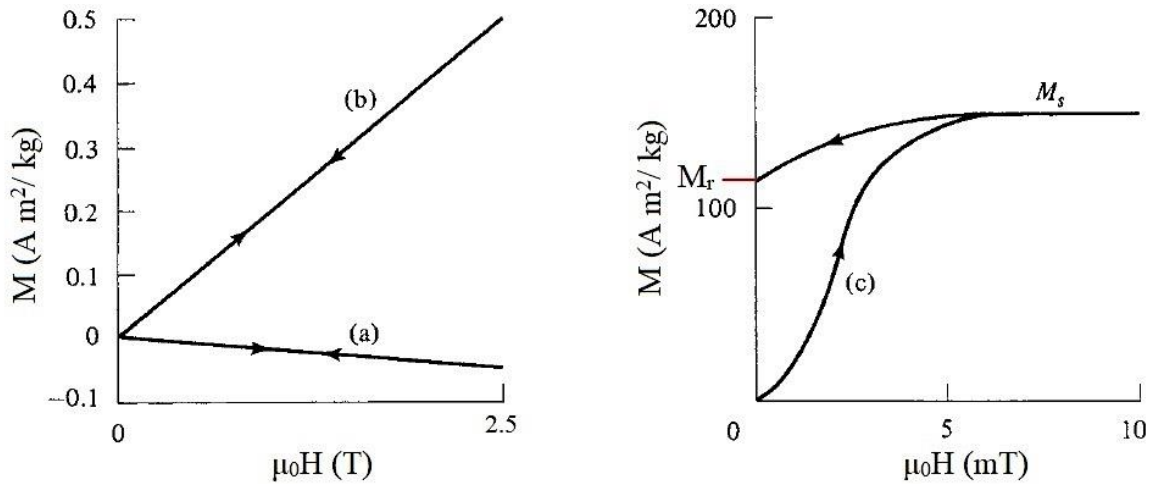
- **Ferromagnetismo:** es el ordenamiento en donde todos los momentos magnéticos están orientados entre sí a nivel atómico según una misma dirección, como se observa en la Fig. 1.2 (a). En este caso, sus valores de  $\chi$  varían entre 1.0 y  $10^3$  o superior [6], y la curva de  $M$  respecto a  $\mu_0 H$  no es lineal. Al retirarse el campo magnético, el material queda con cierta magnetización remanente ( $M_r$ ) [4], como se aprecia en la Fig. 1.3 (c); sin embargo, este fenómeno es dependiente de la temperatura, ya que, a determinada temperatura, conocida como temperatura de Curie ( $T_C$ ), el material pasa de tener un comportamiento ferromagnético a paramagnético (FM-PM). Ejemplos de estos materiales son el Fe, Co y Ni [6].
- **Antiferromagnetismo:** es el ordenamiento de todos los momentos magnéticos atómicos antiparalelamente a nivel microscópico. Los momentos magnéticos del material forman en el caso más simple dos “subredes” orientadas en sentido antiparalelo, en donde ambas subredes están compensadas en magnitud, como se muestra en la Fig. 1.2 (b). Este ordenamiento es dependiente de la temperatura, pues se va debilitando en la medida que ésta aumenta y a cierto valor, denominado temperatura de Néel ( $T_N$ ), el material experimenta una transición magnética pasando al estado paramagnético. A temperatura constante, estos materiales presentan valores de  $\chi$  similares a los paramagnéticos [3]. No obstante, al variar su temperatura,  $\chi$  presenta un valor máximo a  $T = T_N$  [4]. En

materiales antiferromagnéticos, al retirarse el campo ( $\mu_0 H = 0$ ) la magnetización regresa a cero [3]. Algunos ejemplos de materiales que presentan este comportamiento son el Fluoruro de Manganeso II ( $\text{MnF}_2$ ) y el Cr.

- **Ferrimagnetismo:** comportamiento similar al antiferromagnetismo, con la diferencia de que la magnitud de los momentos magnéticos atómicos en sus subredes no está compensada una respecto a la otra. Es decir, hay una magnetización resultante distinta de cero [Fig. 1.2 (c)]. Con respecto a la relación de sus valores de  $\chi$  y la dependencia de  $M$  versus  $\mu_0 H$ , son semejantes a los de los materiales ferromagnéticos. Además, al retirar el campo magnético quedan con cierta magnetización remanente [3]. Ejemplos de estos materiales son las ferritas [4].



**Figura 1.2.** Esquematización de alineación a nivel atómico de los momentos magnéticos para un comportamiento: (a) ferromagnético, (b) antiferromagnético y (c) ferrimagnético [4].



**Figura 1.3.** Curvas de magnetización respecto al campo aplicado para un material: (a) diamagnético, donde el signo negativo de  $M$  se debe al sentido de orientación de los momentos magnéticos atómicos inducidos respecto al campo aplicado; (b) paramagnético a  $\mu_0 H = 2.5 \text{ T}$ , y; (c) ferri y ferromagnético para un  $\mu_0 H = 10 \text{ mT}$  [adapt. 3].

## 1.2 Efecto magnetocalórico

### 1.2.1 Efecto magnetocalórico asociado a transiciones de segundo orden.

La entropía ( $S$ ) es una magnitud de carácter extensivo que cuantifica los microestados compatibles con el macroestado en un sistema termodinámico, dicho de otro modo, es una medida del orden termodinámico del sistema: a mayor orden, menor entropía y viceversa [1]. Las componentes de la entropía total  $S_T$  de un material magnético a una temperatura dada son (ec. 2): (i) la entropía magnética ( $S_M$ ), (ii) la entropía de la red cristalina ( $S_L$ ) y, (iii) la entropía electrónica ( $S_E$ ), que en primera aproximación se puede despreciar, la suma de dichos componentes nos da como resultado  $S_T$ , por lo tanto,  $S_T$  depende del campo magnético, y la temperatura.

La aplicación de un campo magnético a un material ferromagnético a una temperatura dada causa el ordenamiento de sus momentos magnéticos, los cuales se orientan según su dirección y, por tanto, disminuye la entropía magnética del sistema.

El efecto magnetocalórico (EMC) no es más que el cambio en la temperatura de un material que se encuentra en condiciones adiabáticas cuando se aplica o retira un campo

magnético externo. El mismo puede ser cuantificado como el cambio reversible adiabático de temperatura ( $\Delta T_{ad}$ ), o también como el cambio reversible de la entropía magnética ( $\Delta S_M$ ) si la magnitud del campo varía isotérmicamente. Desde finales del siglo pasado, el descubrimiento de este fenómeno fue erróneamente atribuido a Warburg en 1881 [7, 8]. Sin embargo, recientemente quedó esclarecido que fueron Weiss y Picard en 1918 quienes establecieron los principios físicos que rigen este efecto [1, 9].

A continuación, se detalla el ciclo termodinámico del EMC tomando como base la Fig. 1.4. [1, 10, 11].

1. A cierto valor de temperatura inicial  $T_W$ , se aplica un campo magnético ( $\mu_0 H$ ) a un material magnetocalórico en condiciones adiabáticas con el propósito de alinear sus momentos magnéticos. Una vez aplicado el campo magnético, el material experimenta un incremento en su temperatura (hasta  $T_x$ ), esto debido a que al alinearse los momentos magnéticos del material se disminuye la entropía magnética ( $S_M$ ), y al no haber intercambio de calor, se conserva la energía del sistema y debe aumentar, por tanto, la entropía de la red cristalina ( $S_L$ ) [11, 12] (Ec. 1.2) (línea WX).

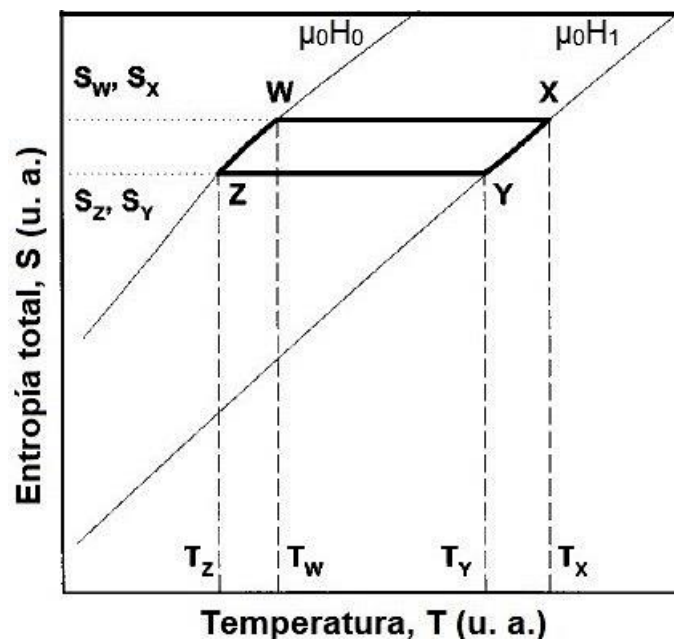
$$S_T(\mu_0 H, T) = S_M(\mu_0 H, T) + S_L(T) \quad \text{Ec. 1.2}$$

De modo que, al mantenerse constante la entropía total  $S_T$  y disminuir la entropía magnética  $S_M$  del material, aumenta la entropía de la red cristalina  $S_L$ , lo que resulta en un incremento de la temperatura.

2. A continuación, se rompe la adiabaticidad en presencia del campo magnético permitiendo que el material intercambie calor con un medio, de modo que se enfríe (Curva XY).
3. Posteriormente, se restablecen las condiciones adiabáticas y se retira ahora el campo magnético con lo cual los momentos magnéticos se desalinean. Para esto, la red cristalina debe ceder la energía necesaria para que la entropía magnética aumente lo que conlleva a la disminución en la temperatura (Línea YZ).

- Finalmente, se rompe nuevamente la adiabaticidad, debido a lo cual el material vuelve a poder intercambiar calor con el medio para enfriarlo y, por tanto, se incrementa su temperatura (Curva ZW).

El valor máximo del efecto magnetocalórico que puede presentar un material ferromagnético, dado por  $|\Delta S_M|^{\max}$  y  $\Delta T_{ad}^{\max}$ , aparece a su temperatura de Curie  $T_C$  [11, 13].



**Figura 1.4.** Ciclo termodinámico de EMC, en el cual se denotan los cambios en la  $S_T$  que experimenta el material en función de la temperatura [adapt. 11].

### 1.2.2: Medición directa e indirecta del EMC.

El cambio adiabático en la temperatura,  $\Delta T_{ad}$ , puede ser medido directamente, usando, por ejemplo, un termopar y aplicando una variación brusca de campo magnético [7, 11, 13]. También puede calcularse si se determinan las curvas de entropía total  $S_T(T)$  a campo cero  $S_T(T, 0)$  y al valor de campo de interés  $S_T(T, \mu_0 H)$  a partir de mediciones de



calor específico  $C_p$ <sup>1</sup>. Esto nos permite obtener las curvas  $\Delta S_M(T)$  y  $\Delta T_{ad}(T)$  [8, 14]. Por otro lado, haciendo uso de la relación de Maxwell (Ec. 1.3), se puede obtener la curva  $\Delta S_M(T)$  a partir de medir un conjunto de isothermas de magnetización o de curvas  $M(T)$  para diferentes valores de campo magnético en la región de la transición.

$$\Delta S_M(T, \mu_0 \Delta H) = \mu_0 \int_0^{\mu_0 H_{max}} \left[ \frac{\partial M(T, \mu_0 H')}{\partial T} \right]_{\mu_0 H'} dH' \quad \text{Ec. 1.3 [1, 9]}$$

Dado que  $\Delta S_M$  es proporcional a  $(\partial M / \partial T)$ , mientras más abrupta sea la transición magnética del material, es decir, el cambio de la magnetización respecto a la temperatura (esto es, su curva  $M(T)$ ), mayor será la variación de entropía magnética máxima  $|\Delta S_M|_{max}$  que este tendrá. Desde luego, a mayor variación de campo magnético ( $\mu_0 \Delta H$ ), también se tendrá un mayor valor para  $|\Delta S_M|_{max}$  [15]. No obstante, desde el punto de vista práctico, es decir, para la utilización de un material magnetocalórico en un sistema de refrigeración, se debe tener en cuenta que  $\mu_0 \Delta H \leq 2 \text{ T}$ , ya que este es el máximo valor de  $\mu_0 H$  que podría conseguirse para un arreglo de Halbach basado en imanes permanentes [16].

Por su parte, la siguiente ecuación (Ec. 1.4)

$$\Delta T_{ad} = -\mu_0 \int_{\mu_0 H_0}^{\mu_0 H_f} \frac{T(\mu_0 H)}{C_p(\mu_0 H, T)} \left( \frac{\partial M(\mu_0 H, T)}{\partial T} \right)_{\mu_0 H} dH \quad \text{Ec. 1.4}$$

permite obtener  $\Delta T_{ad}$  a partir de  $\partial M / \partial T$  a  $\mu_0 H$  constante y la medición de calor específico a presión constante ( $C_p$ ) en función de la temperatura y del campo magnético aplicado.

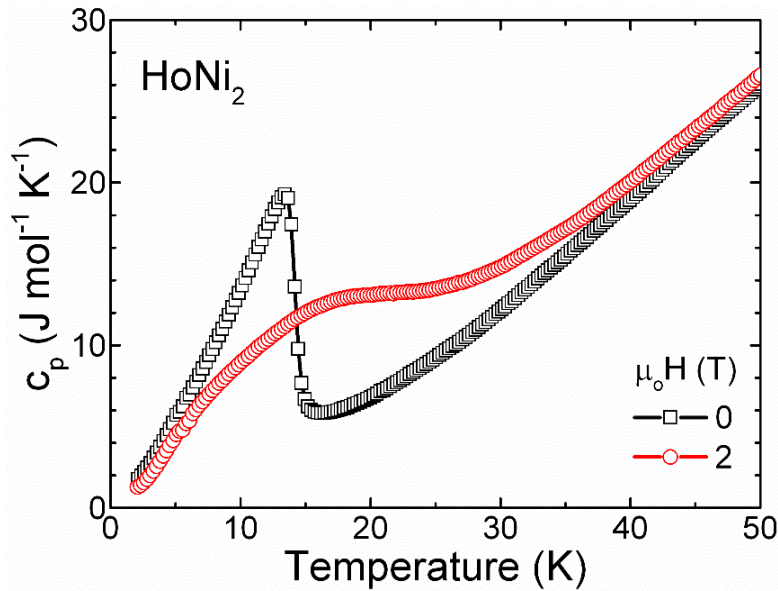
Cuando se mide  $C_p$  en función de la temperatura para un material ferromagnético en ausencia de campo, la curva presenta un pico en torno a la  $T_C$  según muestra la Fig. 1.5 (que algunos autores señalan que posee una forma similar a la letra griega “ $\lambda$ ” [2, 10]). La presencia de este pico se debe a que la energía en forma de calor absorbida por el material se gasta en el desordenamiento de los momentos magnéticos. Cabe mencionar también que para  $\mu_0 H \neq 0$ , este pico reduce su valor y se ensancha, ya que la presencia

---

<sup>1</sup> El calor específico es una magnitud física que cuantifica la cantidad de energía por unidad de masa que un material requiere para elevar su temperatura 1 K, y se mide el  $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ .



de un campo magnético aplicado provoca que el desordenamiento de los momentos magnéticos se dé en un intervalo más amplio de temperatura [2].



**Figura 1.5.** Curvas de  $C_p(T)$  para el compuesto intermetálico binario ferromagnético  $\text{HoNi}_2$  medidas a  $\mu_0 H = 0$  y  $2$  T [17].

Como lo más frecuente es no disponer del equipo necesario para medir  $C_p$  o  $\Delta T_{ad}$  de manera directa, la alternativa más común para caracterizar el EMC es mediante la determinación de la curva  $\Delta S_M(T)$  obtenida por integración numérica de la relación de Maxwell a partir de la medición ya sea de un conjunto de isothermas de magnetización en la región de la transición o de curvas  $M(T)$  para diferentes valores de campo magnético [18]. Al graficar la dependencia del cambio de entropía magnética respecto a la temperatura para un material FM,  $\Delta S_M(T)$  a partir de la ec. 3, el valor máximo en la variación de entropía magnética  $|\Delta S_M|^{\max}$  se obtiene a la temperatura de transición magnética de segundo orden FM-PM, es decir a su  $T_c$  [19].

Para obtener un elevado  $|\partial M / \partial T|$  en un material ferromagnético, este debe tener su transición en un intervalo estrecho de temperatura. Además, si este posee una alta magnetización de saturación su EMC aumentará. A temperaturas criogénicas, esto último es característico de los compuestos que contienen elementos de tierras raras (R) ya que estos elementos suelen tener un elevado momento magnético [19, 20].

Otro parámetro importante para evaluar el EMC de un material dado es su capacidad refrigerante ( $RC$ ), la cual se define como la cantidad de calor que este puede transferir si se considera un ciclo ideal de refrigeración en el intervalo de temperatura determinado por los puntos en los cuales  $|\Delta S_M(T)| = |\Delta S_M|^{max} / 2$ . Como puede observarse a partir de la curva  $|\Delta S_M(T)|$  que se muestra en la Fig. 1.6, son las temperaturas que denominaremos como  $T_{cold}$  y  $T_{hot}$  que definen el semiancho  $\delta T_{FWHM}$  de la curva  $\Delta S_M(T)$ . Se han definido en la literatura 3 maneras de estimar el valor de  $RC$ , como sigue [19]:

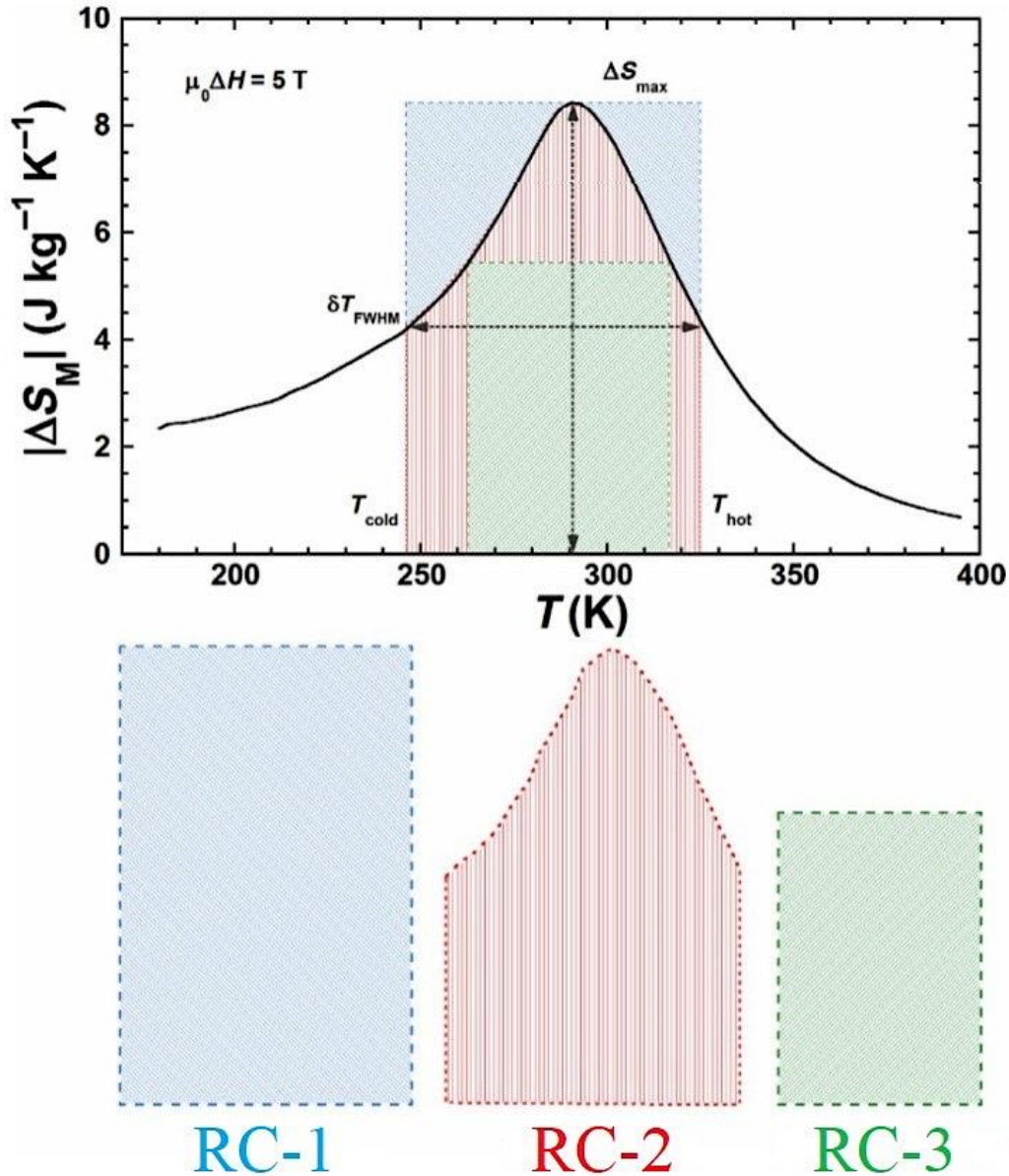
- a)  $RC-1$ , definida como el rectángulo cuya área viene dada por el producto  $\delta T_{FWHM}$  por  $|\Delta S_M|^{max}$  [14] (Ec. 5) [Fig. 1.6].

$$RC - 1 = |\Delta S_M|^{max} \times \delta T_{FWHM} \quad \text{Ec. 1.5}$$

- b)  $RC-2$ , cuyo valor se calcula como el área bajo la curva  $|\Delta S_M(T)|$  en el intervalo de temperatura  $\delta T_{FWHM}$  [14] [Fig. 1.6], de acuerdo con la Ec. 1.6:

$$RC - 2 = \int_{T_{hot}}^{T_{cold}} [\Delta S_M(T)]_{\mu_0H} dT \quad \text{Ec. 1.6}$$

- c)  $RC-3$ , conforme al criterio dado por Wood y Potter [21], que considera el rectángulo de mayor área que se puede inscribir debajo de la curva  $|\Delta S_M(T)|$  [Fig. 1.6].



**Figura 1.6.** Curva  $|\Delta S_M(T)|$  en la que se ilustra el criterio empleado para la determinación de RC-1, RC-2 y RC-3. En la misma también se indican  $|\Delta S_M|^{\text{max}}$ ,  $\delta T_{\text{FWHM}}$  y las temperaturas  $T_{\text{cold}}$  y  $T_{\text{hot}}$  [adapt. 22].

Por último, en un compuesto magnetocalórico formado por dos o más materiales magnetocalóricos, la capacidad de refrigeración dependerá de  $\delta T_{\text{FWHM}}$ , así como del  $\mu_0 \Delta H$ , ya que tanto el ancho de la curva  $|\Delta S_M(T)|$  como  $|\Delta S_M|^{\text{max}}$  son proporcionales al  $\mu_0 \Delta H$ . Por otro lado, la RC del compuesto también depende de la diferencia entre las temperaturas de Curie  $T_C$  de las fases que lo componen y de las proporciones de las

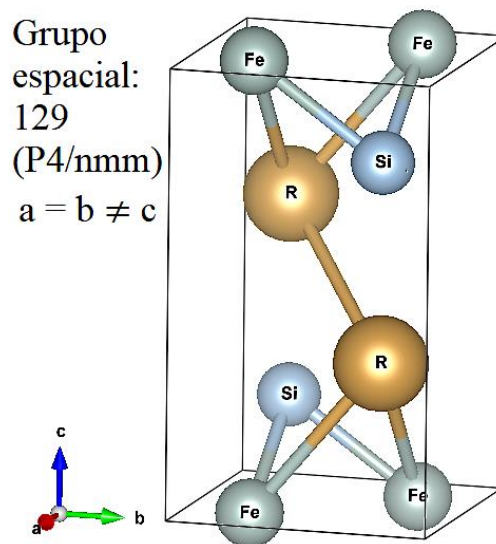
mismas, ya que esto determina la forma de la curva  $|\Delta S_M(T)|$ . Para aplicaciones prácticas, es deseable que esta última tenga forma de “meseta” [23, 24].

### 1.3: Aleaciones ternarias RFeSi con R = Tb, Dy.

#### 1.3.1: Estructura cristalina y propiedades magnéticas intrínsecas.

Los compuestos ternarios RFeSi con R = Tb y Dy poseen una estructura cristalina tetragonal del tipo CeFeSi con grupo espacial  $P4/nmm$ , según muestra la Fig. 1.7 [2, 25]. Por lo tanto, los parámetros de red ( $a = b \neq c$ ) y sus tres ejes principales son ortogonales entre sí (es decir,  $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$ ).

Los parámetros de red que se han reportado para estos compuestos son: (a) TbFeSi:  $3.958 \text{ \AA} \leq a \leq 3.991 \text{ \AA}$ ,  $6.740 \text{ \AA} \leq c \leq 6.784 \text{ \AA}$ , y; (b) DyFeSi:  $3.934 \text{ \AA} \leq a \leq 3.972 \text{ \AA}$ ,  $6.756 \text{ \AA} \leq c \leq 6.848 \text{ \AA}$  [2, 25, 26].



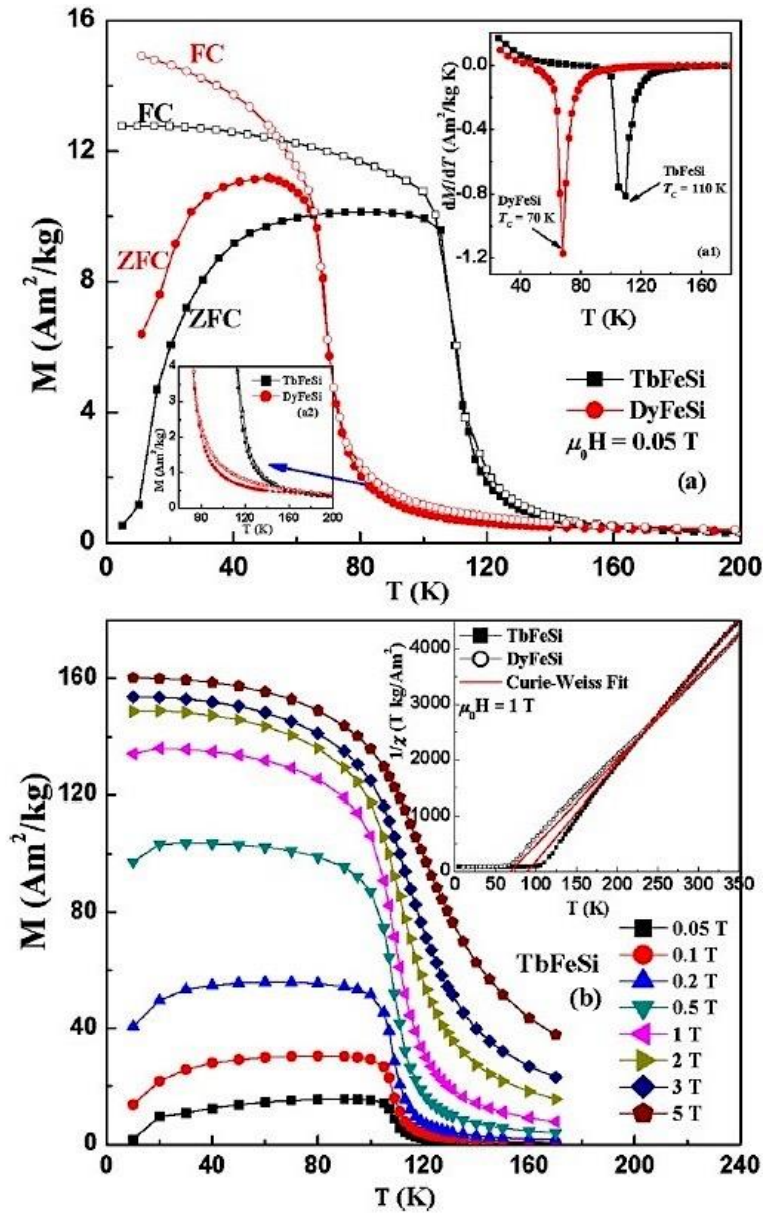
**Figura 1.7.** Celda unitaria de los compuestos ternarios RFeSi ( $R = Tb, Dy$ ), donde ‘R’ indica la posición que ocupan los átomos de las tierras raras.

Según se ha reportado [25], estos compuestos son ferromagnéticos colineales. En los mismos el único elemento que posee momento magnético es la tierra rara (Tb y Dy) y los momentos están orientados a lo largo del eje ‘c’ (que es la dirección de fácil magnetización). Los valores encontrados de momento magnético para estos elementos

son cercanos a los teóricamente calculados para los iones trivalentes de dichos elementos,  $Tb^{3+}$  o  $Dy^{3+}$ , cuyos valores, expresados en magnetones de Bohr ( $\mu_B$ ), son  $9.72 \mu_B$  y  $10.63 \mu_B$  respectivamente [2, 25]. Estas aleaciones se caracterizan también por presentar una elevada anisotropía magnetocristalina según el eje cristalográfico 'c' [25].

De acuerdo con los trabajos reportados previamente, la temperatura de Curie ( $T_C$ ) determinada para estas aleaciones en bulto es de  $T_C = 125 \pm 2$  K para TbFeSi tratado térmicamente (recocido) a 1173 K durante dos semanas [25], y de 110 K después de un tratamiento térmico de cinco semanas a 1373 K en atmósfera de alto vacío con templado en nitrógeno líquido [2]. Por su parte, para aleaciones en bulto de DyFeSi con un tratamiento térmico de dos semanas a 1173 K se reporta  $T_C = 110 \pm 2$  K [25], mientras que, para la muestra tratada térmicamente a 1373 K por cinco semanas,  $T_C = 70$  K [2]. Esta variación significativa de la  $T_C$  de ambas fases con tratamiento térmico no ha sido investigada hasta ahora.

Las curvas de magnetización en función de la temperatura,  $M(T)$  a  $\mu_0 H = 50$  mT para ambos compuestos intermetálicos aparecen en la Fig. 1.8(a) y la  $M(T)$  a distintos valores de  $\mu_0 H$  entre 50 mT y 5 T para TbFeSi en la fig. 8 (b) [2].



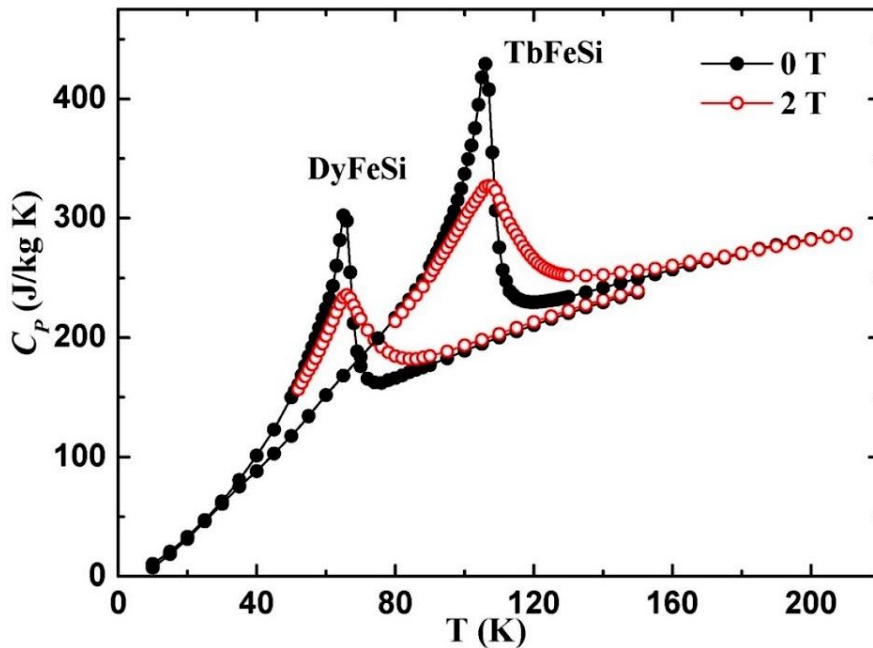
**Figura 1.8.** (a) Curvas  $M(T)$  para  $TbFeSi$  y  $DyFeSi$  a  $\mu_0H = 50$  mT. La gráfica interna que se encuentra en la parte superior derecha es la curva  $dM/dT$  para el mismo campo magnético aplicado para ambas aleaciones. (b) Curvas  $M(T)$  para  $TbFeSi$  a distintos  $\mu_0H$ , en este caso, la gráfica interna es del inverso de la susceptibilidad magnética ( $1/\chi$ ) en función de la temperatura para ambas aleaciones [2].

### 1.3.2: Propiedades magnetocalóricas

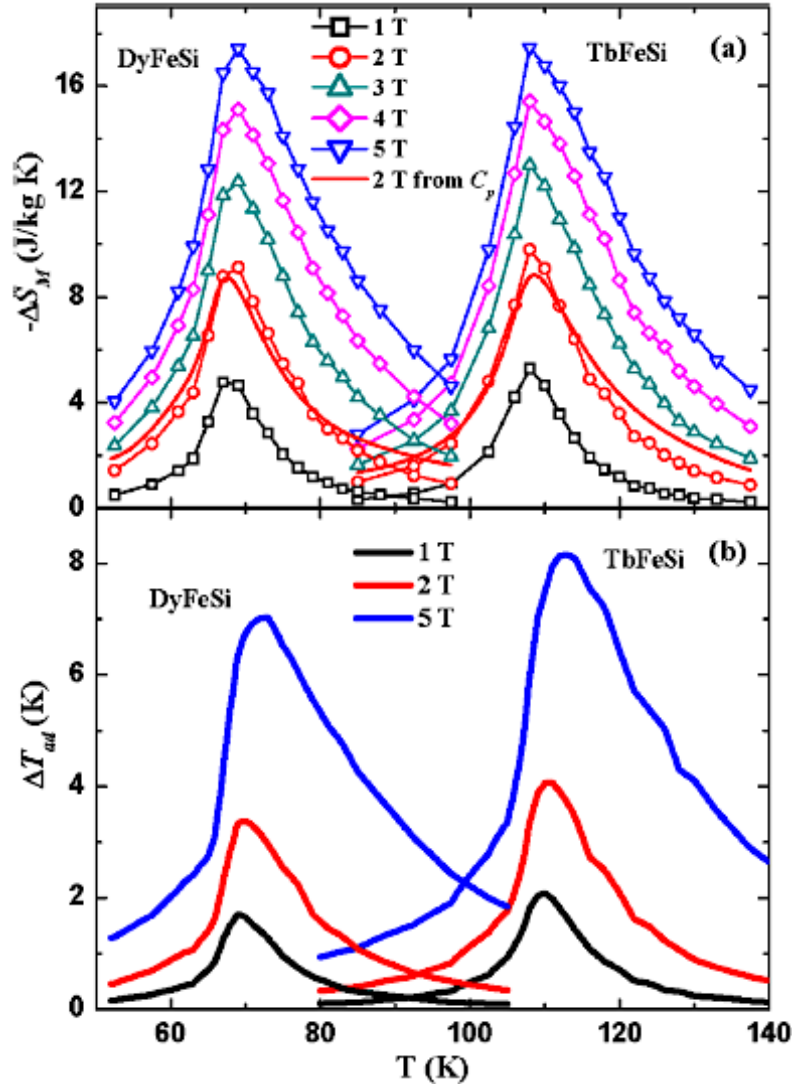
Hasta el momento, el único estudio que existe sobre las propiedades magnetocalóricas de los compuestos  $TbFeSi$  y  $DyFeSi$  es el realizado por *Zhang et al.* en 2013 [2]. La figura 1.9 muestra las curvas  $C_P(T)$  para  $\mu_0H = 0$  y 2 T, mientras que las curvas  $\Delta S_M(T)$  y



$\Delta T_{ad}(T)$  para muestras tratadas térmicamente durante cinco semanas a 1373 K se muestran en la [figura 1.10 \[2\]](#). Para TbFeSi a  $\mu_0\Delta H = 2$  T,  $|\Delta S_M|^{max} = 9.8$  J/kgK y  $\Delta T_{ad} = 4.1$  K; en el caso de DyFeSi, para el mismo valor de  $\mu_0\Delta H$ ,  $|\Delta S_M|^{max} = 9.2$  J/kgK y  $\Delta T_{ad} = 3.4$  K. Además, para un  $\mu_0\Delta H = 5$  T,  $RC-1 = 311$  J/kg y 308 J/kg para TbFeSi y DyFeSi, respectivamente [\[2, 20\]](#). La importancia de que el valor máximo de las curvas  $\Delta S_M(T)$ , esto es  $|\Delta S_M|^{max}$ , sean muy próximos entre ambos compuestos, así como el hecho de que las temperaturas de transición se localicen en un intervalo de temperatura que dista aproximadamente 40 K, recae en que son condiciones favorables para a partir de los mismos desarrollar un compuesto magnetocalórico bifásico conformado a partir de una proporción a definir de ambos compuestos intermetálicos o de estos con composiciones intermedias de tipo  $Tb_{1-x}Dy_xFeSi$  [\[2\]](#). Por ejemplo, la obtención de las aleaciones en forma de cinta para posteriormente consolidarlas como un compuesto bifásico mediante la técnica de sinterización por chispa y plasma (SPS) puede ser una opción viable y de gran interés práctico [\[27\]](#).



**Figura 1.9.** Curvas de  $C_p(T)$  para los compuestos ternarios  $RFeSi$ , con  $R = Tb$  y  $Dy$ , medidas a  $\mu_0H = 0$  y 2 T [\[2\]](#).



**Figura 1.10.** (a) Curvas  $-\Delta S_M(T)$  para TbFeSi y DyFeSi a distintos valores de  $\mu_0\Delta H$ , desde 1 hasta 5 T. (b) Curvas de  $\Delta T_{ad}(T)$  para TbFeSi y DyFeSi para  $\mu_0\Delta H$  de 1 a 5 T [2].

## Bibliografía

- [1] Gómez, J. R., García, R. F., Catoira, A. D. M., & Gómez, M. R. (2013). Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 17, 74-82.
- [2] Zhang, H., Sun, Y. J., Niu, E., Yang, L. H., Shen, J., Hu, F. X., and Shen, B. G. (2013). Large magnetocaloric effects of RFeSi (R= Tb and Dy) compounds for magnetic refrigeration in nitrogen and natural gas liquefaction. *Appl. Phys. Lett.*, 103(20), 202412.
- [3] Cullity, B. D., & Graham, C. D. (2011). Introduction to magnetic materials. John Wiley & Sons.



- [4] Kotnala, R. K., & Shah, J. (2015). Chapter 4: Ferrite Materials: Nano to Spintronics Regime in Handbook of Magnetic Materials. Elsevier Inc.
- [5] Morrish, A. H. (2001). The physical principles of magnetism. The Physical Principles of Magnetism, by Allan H. Morrish, pp. 696. ISBN 0-7803-6029-X. Wiley-VCH, January 2001., 696.
- [6] Jiles, D. (2015). Introduction to magnetism and magnetic materials. CRC press.
- [7] Tishin, A. M., & Spichkin, Y. I. (2016). The magnetocaloric effect and its applications. CRC Press.
- [8] Pecharsky, V. K., & Gschneidner Jr, K. A. (1999). Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration. *Journal Magn. Magn. Mater.*, 200(1-3), 44-56.
- [9] Smith, A. (2013). Who discovered the magnetocaloric effect?. *Eur. Phys. J. H*, 38(4), 507-517.
- [10] Pecharsky, V. K., Gschneidner Jr, K. A., Pecharsky, A. O., & Tishin, A. M. (2001). Thermodynamics of the magnetocaloric effect. *Phys. Rev. B*, 64(14), 144406.
- [11] Tishin, A. M., Gschneidner Jr, K. A., & Pecharsky, V. K. (1999). Magnetocaloric effect and heat capacity in the phase-transition region. *Phys. Rev. B*, 59(1), 503.
- [12] Yu, B. F., Gao, Q., Zhang, B., Meng, X. Z., & Chen, Z. (2003). Review on research of room temperature magnetic refrigeration. *Int. J. Refrig.*, 26(6), 622-636.
- [13] Kuz'min, M. D., & Tishin, A. M. (1992). Magnetocaloric effect. Part 1: An introduction to various aspects of theory and practice. *Cryogenics*, 32(6), 545-558.
- [14] Gschneidner Jr, K. A., & Pecharsky, V. K. (2000). Magnetocaloric materials. *Annu. Rev. of Mater. Sci.*, 30(1), 387-429.
- [15] Gschneidner Jr, K. A., Pecharsky, V. K., & Tsokol, A. O. (2005). Recent developments in magnetocaloric materials. *Rep. Prog. Phys.*, 68(6), 1479.
- [16] Gutfleisch, O., Willard, M. A., Brück, E., Chen, C. H., Sankar, S. G., & Liu, J. P. (2011). Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient. *Adv. Mater.*, 23(7), 821-842.
- [17] 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.*, Vol. 774 (2019) 700-705
- [18] Bez, H. N., Yibole, H., Pathak, A., Mudryk, Y., & Pecharsky, V. K. (2018). Best practices in evaluation of the magnetocaloric effect from bulk magnetization measurements. *J. Magn. Magn. Mater.*, 458, 301-309.
- [19] Gerardo Daniel Pérez, Transformación magneto-estructural y efecto magnetocalórico en aleaciones Mn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>CoGe (x = 0.04, 0.11) y MnNiGe<sub>1.05</sub> obtenidas por solidificación rápida. (2015). Tesis doctoral. IPICYT, San Luis Potosí, México.

- [20] Hu, Z., and Bao-Gen, S. (2015). Magnetocaloric effects in RTX intermetallic compounds (R= Gd–Tm, T= Fe–Cu and Pd, X= Al and Si). *Chin. Phys. B*, 24(12), 127504.
- [21] Wood, M. E., & Potter, W. H. (1985). General analysis of magnetic refrigeration and its optimization using a new concept: maximization of refrigerant capacity. *Cryogenics*, 25(12), 667-683.
- [22] D. Salazar, P. Álvarez-Alonso, P. Lazpita, J.L. Sánchez Llamazares, P. Gorria, J.A. Blanco, V.A. Chernenko, Chapter 7 - Magnetocaloric effect in specially designed materials, in *Magnetic Nanostructured Materials from lab to fab*. Editors: Ahmed A. El-Gendy, José M. Barandiarán and Ravi L. Hadimani, Elsevier Inc., 2018
- [23] Ibarra-Gaytan, P. J., Sánchez-Valdes, C. F., Sánchez Llamazares, J. L., Álvarez-Alonso, P., Gorria, P., & Blanco, J. A. (2013). Texture-induced enhancement of the magnetocaloric response in melt-spun DyNi<sub>2</sub> ribbons. *Appl. Phys. Lett.*, 103(15), 152401.
- [24] Korte, B. J., Pecharsky, V. K., & Gschneidner Jr, K. A. (1998). The correlation of the magnetic properties and the magnetocaloric effect in (Gd<sub>1-x</sub>Er<sub>x</sub>) NiAl alloys. *J. Appl. Phys.*, 84(10), 5677-5685.
- [25] Welter, R., Venturini, G., & Malaman, B. (1992). Magnetic properties of RFeSi (R= La-Sm, Gd-Dy) from susceptibility measurements and neutron diffraction studies. *J. Alloys Compd.* 189(1), 49-58.
- [26] Bodak, O. I., Gladyshevskii, E. I., & Kripyakevich, P. I. (1970). Crystal structure of CeFeSi and related compounds. *Journal Struct. Chem.*, 11(2), 283-288.
- [27] Llamazares, J. S., Zamora, J., Sánchez-Valdés, C. F., & Álvarez-Alonso, P. (2020). Design and fabrication of a cryogenic magnetocaloric composite by spark plasma sintering based on the RAl<sub>2</sub> laves phases (R= Ho, Er). *J. Alloys Compd.*, 154779.

## CAPÍTULO 2: DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2.1. Fabricación de aleaciones

#### 2.1.1. Preparación de aleaciones en bulto mediante fundición por arco eléctrico

Como primer paso en la síntesis de las aleaciones que se estudiaron en la presente tesis se empleó la técnica de fundición por horno de arco eléctrico en atmósfera controlada. Esta técnica consiste en fundir elementos puros mediante un arco eléctrico que se genera a partir de un electrodo de wolframio-torio en atmósfera inerte con el fin de utilizarlo para obtener una aleación en bulto con una composición deseada, típicamente en forma de botones según se muestra más adelante.

Para la fabricación de las aleaciones se partió de elementos cuya pureza se muestra en la [Tabla 1](#) (según datos del proveedor), los cuales fueron limpiados mecánicamente y pesados en las proporciones adecuadas, de acuerdo con la estequiometría a trabajar (aleaciones equiatómicas 1:1:1). Con posterioridad se procedió a su fundición para obtener ambas aleaciones en forma de botón con una masa de  $4 \text{ g} \pm 0.5 \text{ mg}$ . Los botones fabricados se utilizaron como precursores para la obtención de las aleaciones en forma de cintas mediante la técnica de temple rotatorio, según se describe a detalle en la sección 2.1.2.

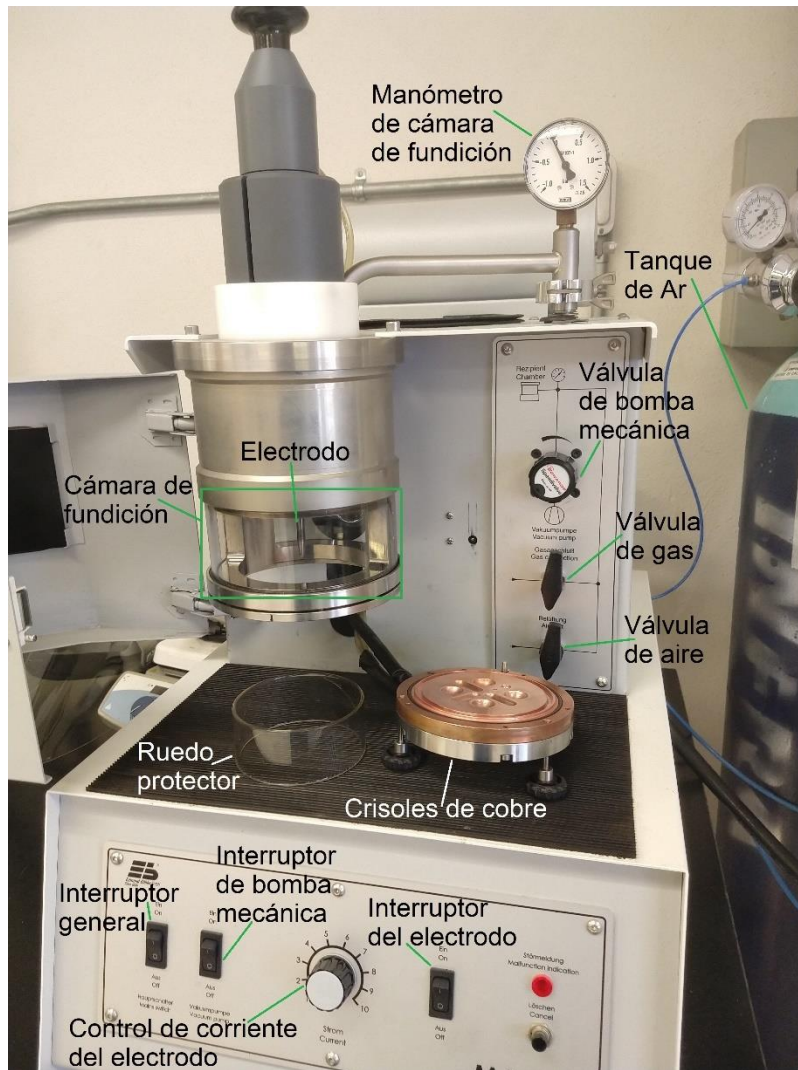
**Tabla 2.1.** Pureza y procedencia de los elementos empleados en la fundición por arco eléctrico de las aleaciones  $R\text{FeSi}$  con  $R = \text{Tb}, \text{Dy}$ .

Aleación	Elemento	Pureza (%)	Marca	Masa para 4 g (g)
TbFeSi	Si	99.9999	Alfa Aesar	0.4626
	Fe	99.98	Sigma Aldrich	0.9198
	Tb	99.9	Alfa Aesar	2.6176
DyFeSi	Si	99.9999	Alfa Aesar	0.4559
	Fe	99.98	Sigma Aldrich	0.9065
	Dy	99.9	Feng (donación)	2.6377

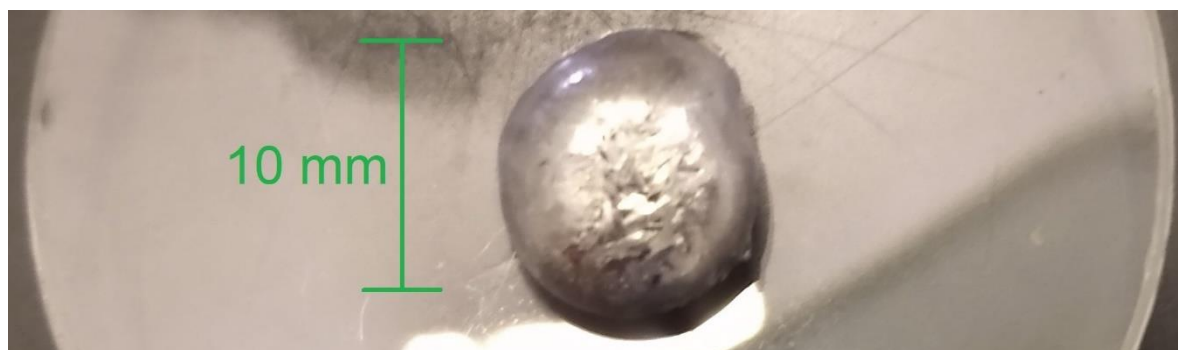
El horno de arco eléctrico que se utilizó fue de la marca Edmund Bühler modelo MAM-1 [Fig. 2.1]. La metodología empleada fue la siguiente:

- primeramente, se limpió la base de cobre, junto con la cámara de fundición, su ruedo protector y el electrodo para evitar la presencia de impurezas de fundiciones previas;
- a continuación, se colocaron los elementos limpios (con la masa que se calculó) en uno de los crisoles con los que cuenta la base y en otro crisol una pieza de Ti;
- acto seguido se cerró la cámara y se hicieron cinco purgas con Ar de ultra alta pureza (UHP, 99.999%); es decir, se ingresa Ar en la cámara de fundición hasta alcanzar presión (P) de 80 kPa (0.8 bar) y posteriormente este se extrae con una bomba mecánica hasta hacer vacío;
- después la cámara de fundición se llevó a una presión de 80 kPa de Ar y se generó el arco eléctrico entre el electrodo (cátodo) y la base de cobre (ánodo). Se fundió inicialmente el Ti, con el propósito de absorber el O<sub>2</sub> remanente que pudiera haber en la cámara después de las purgas realizadas, y se procede a fundir los elementos constituyentes de la aleación, se refunde el Ti y se suspende el arco eléctrico;
- por último, se hizo una purga a la cámara de fundición, tras lo cual se deja entrar Ar hasta que se alcanza la presión atmosférica para proceder a su apertura.

Las aleaciones se fundieron al menos tres veces con el fin de asegurar una buena homogeneidad química de los elementos que las forman. Los botones que se obtienen son similares al que se muestra en la [Fig. 2.2](#).



**Figura 2.1.** Horno de arco eléctrico modelo MAM-1 de la firma Edmund Bühler utilizado para preparar las aleaciones con sus principales componentes etiquetados.



**Figura 2.2.** Botón de DyFeSi (4 g) obtenido mediante la fundición en el horno de arco eléctrico tras cuatro fundiciones.

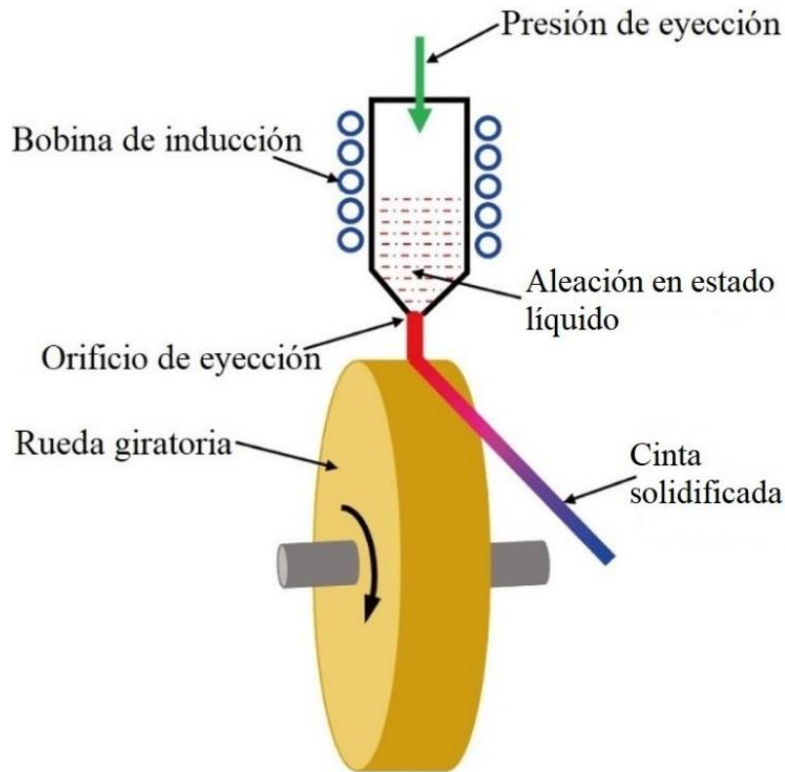
### 2.1.2. Obtención de aleaciones por solidificación rápida mediante la técnica de temple rotatorio

Esta técnica de solidificación rápida permite alcanzar tasas de enfriamiento de hasta  $10^4$  –  $10^6$  K/s [1-8]. Las muestras se obtienen en forma de cinta. En nuestro caso, este proceso se llevó a cabo en un equipo de la firma alemana Edmund Bühler modelo SC como el que se muestra en la Fig. 2.3.



**Figura 2.3.** Sistema de temple rotatorio modelo SC de la firma Edmund Bühler utilizado para síntesis por solidificación rápida de las aleaciones TbFeSi y DyFeSi. En la foto se señalan sus principales componentes: 1. cámara principal; 2. display de información del equipo; 3. control de válvulas de cámara principal, portacrisol y tanques de eyección; 4. manómetro de tanques de eyección.

La Fig. 2.4, muestra esquemáticamente el interior de la cámara de un equipo de síntesis por temple rotatorio.



**Figura 2.4.** Esquema representativo del interior de la cámara de un equipo de síntesis por temple rotatorio [adapt. 9].

El procedimiento seguido para obtener las aleaciones en forma de cinta es como sigue.

El lingote obtenido previamente mediante la fundición por arco eléctrico se coloca en un crisol de cuarzo al que se le hizo un orificio de 0.5 mm de diámetro para la eyección del material. Previo a este paso, el crisol se recubre con una pintura de nitruro de boro con la finalidad de evitar que interactúe químicamente con la aleación; esto lo protege de su contacto directo con la aleación a alta temperatura (las aleaciones que se estudian tienen temperaturas de fundición de hasta ~1900 K mientras que el nitruro de boro posee una temperatura de fusión de 3246 K). Posteriormente el crisol se coloca al interior de la bobina, se cierra la cámara y se realizan tres purgas con Ar UHP hasta alcanzar presión de 80 kPa y extraer el gas mediante una bomba mecánica de vacío. Concluidas las purgas, se encienden los sistemas de refrigeración de la bobina y de la fuente de radiofrecuencia con el propósito de fundir el material por inducción electromagnética. Una



vez que la aleación se encuentra en estado líquido<sup>2</sup> se lanza, con una diferencia de presión  $\Delta P$  de 10 kPa, sobre la superficie pulida de la rueda de cobre que se encuentra girando a la velocidad tangencial escogida que en nuestro caso fue de 10 m/s.

Tras haber finalizado todo el proceso, se purga la cámara y se lleva a presión atmosférica. Las cintas de la aleación en cuestión se recogen en el tubo o brazo colector lateral que posee el equipo. Este proceso se repitió para cada aleación fabricada.

Se obtuvieron dos lotes de cintas para las aleaciones TbFeSi y DyFeSi que se etiquetaron como “C1 y C2”, respectivamente. Las condiciones de síntesis para cada lote aparecen en la [Tabla 2](#).

*Tabla 2.2. Parámetros utilizados en la síntesis de los diferentes lotes (C1 y C2) de las aleaciones que se fabricaron en forma de cinta mediante la técnica de temple rotatorio.*

Parámetros de síntesis	TbFeSi C1	TbFeSi C2	DyFeSi C1	DyFeSi C2
Velocidad tangencial rueda (m/s)	10	10	10	10
Distancia entre crisol y rueda (mm)	3	2	3	2
Temperatura de lanzamiento (K)	1970	1810	1950	1810
Presión de Ar UAP en la cámara (kPa)	80	80	80	80
Presión $\Delta P$ de lanzamiento (kPa)	10	10	10	10
Factor de calidad circuito RLC (Q)	90	90	90	90
Potencia inicial y final (fuente RF)	90 y 100	90 y 100	90 y 95	90 y 100

### 2.1.3. Tratamientos térmicos.

Se llevaron a cabo tratamientos térmicos durante 24 h a 1373 K (1100 °C) para el lote C1 de las cintas de TbFeSi y DyFeSi, las que etiquetaremos como TbFeSi C1 TT y DyFeSi C1 TT, respectivamente. Con este fin, se colocaron varias cintas dentro de láminas de Ta formando un recipiente cilíndrico que se colocó dentro de una ampollita de cuarzo sellada al vacío. Antes de cerrarla, esta última se purgó cinco veces mediante una línea de vacío conectada en un extremo al tubo de cuarzo; el sistema posee una válvula que permite el ingreso de Ar (UHP).

<sup>2</sup> mediante un pirómetro se puede determinar, aproximadamente, la temperatura de fusión y de lanzamiento de la aleación en cuestión (ver [tabla 2.2](#)).



Para los tratamientos térmicos se utilizó un horno de mufla Thermo Scientific modelo Thermolyne-3216. Una vez concluido el tiempo de tratamiento se templaron las ampollas en agua con hielo. El propósito del enfriamiento rápido es que el material en cuestión mejore su homogeneidad cristalino-química y conserve la estructura cristalina de equilibrio adquirida a la temperatura del tratamiento térmico.

## 2.2. Análisis por difracción de rayos X

El fenómeno de difracción en los materiales consiste en hacer incidir un haz de rayos X, cuya longitud de onda ( $\lambda$ ) es del orden de magnitud de las distancias interplanares de los átomos, sobre la superficie de una muestra y medir la radiación difractada por el material. El haz de rayos X se colima, por ejemplo, en una configuración óptica denominada “Bragg Brentano”, la cual se utiliza principalmente para obtener patrones de difracción de muestras en polvo y se usa con un filtro adecuado (Ni, Fe, Mn, V, Zr) para las emisiones  $K_{\beta}$  de la fuente que disponga el difractómetro (Cu, Co, Fe, Cr, Mo, respectivamente), de modo que sólo lleguen a la muestra radiación con longitud de onda monocromática  $K_{\alpha}$  [10].

El haz que incide sobre la superficie de la muestra se difractará si cumple con que la diferencia de camino óptico, expresada matemáticamente como  $2d_{hkl} \cdot \sin\theta$ , sea igual a un múltiplo entero “ $n$ ” de la longitud de onda (para que haya interferencia constructiva de las ondas), donde  $d_{hkl}$  se refiere al plano cristalográfico en cuestión ( $h$ ,  $k$  y  $l$  son los índices de Miller) y  $\theta$  al ángulo entre el haz incidente y el plano de la muestra [11] [ec. 6].

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda \quad \text{Ec. 6}$$

Esta relación se conoce como Ley de Bragg, y esta técnica de caracterización permite obtener patrones de difracción de rayos X (difractogramas), los cuales muestran a qué ángulos  $2\theta$  se detecta una mayor intensidad de rayos X y, por tanto, se dice que el plano correspondiente a dicho ángulo difracta. De ahí que los picos o líneas de patrón de difracción se asocien a los planos cristalográficos característicos de la estructura cristalina que posee la muestra.

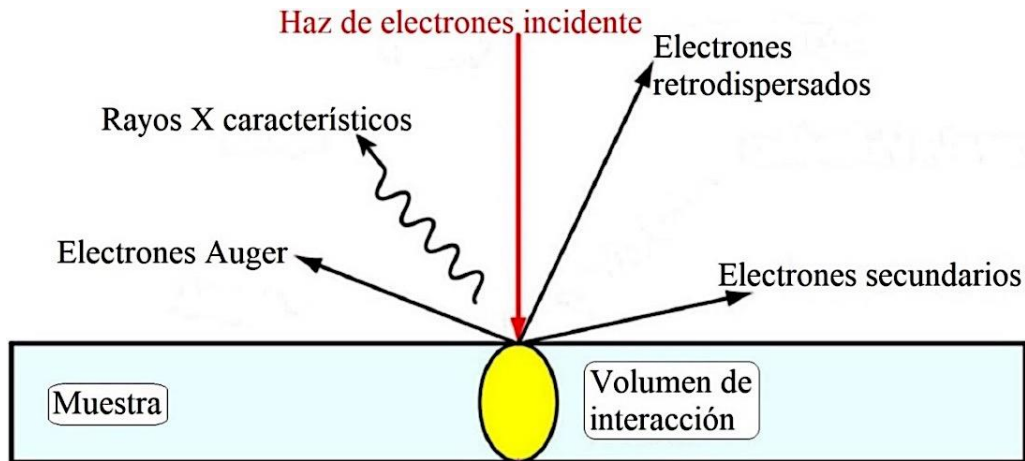
Con el propósito de identificar las fases presentes en nuestras aleaciones, se usó el programa PowderCell 2.4 [12], que permite realizar refinamientos Rietveld a partir de patrones de difracción y datos cristalográficos de las fases que coexisten en las muestras para así hallar tanto sus proporciones como sus parámetros de celda.

Los equipos donde se obtuvieron los patrones de difracción de rayos X que se hicieron en el presente trabajo fueron los difractómetros de alta resolución PANalytical X'PERT PRO, de la Universidad de Oviedo, España, y SmartLab Rigaku, del LINAN, IPICYT.

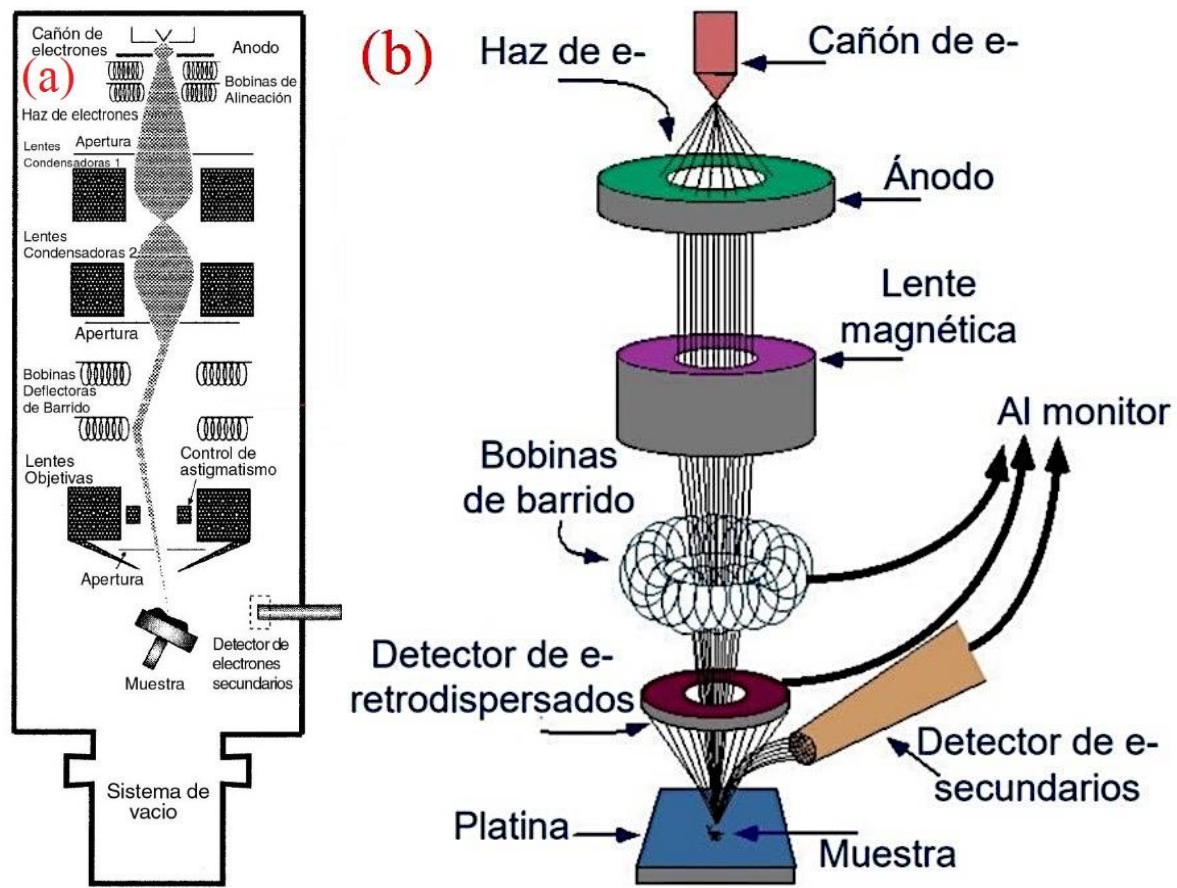
Debido a que la información en la literatura referente a los patrones de difracción de rayos X se reporta en grados sexagesimales y no en radianes, se optó por utilizar los grados como unidad de medida de ángulos para los resultados de este trabajo. Los patrones de difracción de rayos X se midieron para  $2\theta$  entre  $20^\circ$  y  $100^\circ$  con un paso de  $0.01^\circ/s$ , con una fuente de  $\text{Cu-K}\alpha$ , cuya longitud de onda ( $\lambda$ ) es igual a  $1.5406 \text{ \AA}$ .

### **2.3. Microscopía electrónica de barrido y Espectroscopía de dispersión de rayos X.**

La microscopía electrónica de barrido (en inglés, Scanning Electron Microscopy, SEM), se basa en hacer incidir un haz de electrones ( $e^-$ ) sobre una muestra, todo dentro de una cámara al alto vacío, para posteriormente medir la respuesta de los  $e^-$  tras interactuar con la misma [Fig. 2.5]. Los electrones se generan en una punta por la emisión de campo causada por una diferencia de potencial (V), típicamente entre 5 - 40 kV. Estos forman un haz que se dirige sobre la muestra por medio de lentes electromagnéticas [Fig. 2.6]. La fuente de  $e^-$  en este equipo es un cristal de wolframio con una punta cuyo diámetro es menor a 5 nm.



**Figura 2.5.** Representación esquemática de los electrones y la radiación que emite una muestra debido a la interacción con el haz de electrones incidente en un microscopio electrónico de barrido (SEM).



**Figura 2.6.** Esquema de la columna que recorre el haz de  $e^-$  en un SEM en la que se muestra: (a) sus sistemas de lentes electromagnéticas, y; (b) las posiciones de sus detectores de  $e^-$  secundarios y retrodispersados.

A continuación, se explican las principales señales emitidas por la muestra en el microscopio electrónico de barrido:

- **Electrones secundarios:** son emitidos por los átomos más cercanos a la superficie de la muestra, al ser arrancados de los mismos por acción del haz de  $e^-$  incidente, producto de una colisión inelástica. La detección de estos  $e^-$  proporciona información acerca de la morfología de la muestra; en las imágenes resultantes existirán contrastes en función de la altura, de forma que las zonas más brillantes serán aquellas que correspondan a las zonas más altas en la muestra o cercanas al detector.
- **Electrones retrodispersados:** son  $e^-$  del haz incidente que han sido desviados de forma casi “reflejada” por los núcleos atómicos, es decir, sin desviarse mucho de la dirección inicial, pero en sentido contrario. Son sensibles a la composición de la muestra, por lo que estos darán como resultado una imagen cuyo contraste estará dado en función del número atómico de los elementos presentes en secciones de la imagen, a mayor número atómico, mayor brillo [13]; si las alturas en la superficie de la muestra varían de forma abrupta, esto se verá reflejado en la imagen de  $e^-$  retrodispersados, de manera análoga a lo que ocurre con las imágenes de  $e^-$  secundarios.
- **Rayos X característicos:** son generados cuando el haz incidente excita a los  $e^-$  de las capas internas y estos son expulsados; entonces un electrón de las capas externas ocupará su lugar y al ir a un estado de menor energía, estos emiten rayos X característicos, dado que las capas electrónicas tienen sus niveles de energía cuantizados. Estos son utilizados para espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS), técnica semi-cuantitativa que consiste en caracterizar los elementos presentes en una muestra al contabilizar los rayos X emitidos en función de la energía. Esta técnica permite examinar zonas extensas del material, haciendo distinción de los elementos presentes en la muestra (Mapeo Elemental).

El equipo utilizado para el presente trabajo fue el microscopio electrónico de barrido FEI ESEM Quanta 250, como el de la foto de la Fig. 2.7. Este posee un detector de  $e^-$

secundarios tipo Everhart-Thornley, así como un detector de  $e^-$  retrodispersados y un detector EDAX para rayos X que permite hacer análisis de composición química elemental mediante espectrometría de dispersión de rayos X (en inglés “energy dispersive X ray spectroscopy”, EDS). Para las micrográficas, la presión dentro de la columna del equipo fue de 0.6 mPa y las imágenes se tomaron con voltajes de 18 a 25 kV, mientras que los espectros EDS se tomaron considerando energías de hasta 10 keV ( $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ ).



**Figura 2.7.** Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de la marca FEI, modelo ESEM Quanta 250 [14].

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

Para la caracterización magnética se utilizó un sistema de medición de propiedades físicas PPMS de firma Quantum Design®, modelo Dynacool 9 T, mostrado en la Fig. 2.8. Este cuenta con la opción de Magnetometría vibracional (VSM), que permite medir la magnetización ( $M$ ), en función de distintos parámetros, como lo son el campo magnético aplicado ( $\mu_0 H$ ) y la temperatura ( $T$ ).

Esta técnica fue creada por Simon Foner en 1956 y consiste en hacer vibrar a una frecuencia y amplitud determinadas una muestra fija a un extremo de una varilla. La

muestra se encuentra en una región del espacio donde se crea un campo magnético uniforme que la magnetiza [15, 16]. En el caso del equipo utilizado el campo es generado por una bobina superconductora. Al vibrar la muestra en el campo magnético uniforme, se induce una diferencia de potencial ( $V$ ) en un sistema de bobinas detectoras [16-18], que es proporcional a la variación del flujo magnético respecto al tiempo ( $d\Phi/dt$ ). La señal, que es proporcional al momento magnético de la muestra, se amplifica y filtra [19] y se procesa por el equipo para graficar como resultado el momento magnético ya sea respecto a la temperatura o al campo magnético aplicado [en unidades del sistema gaussiano (emu)]. Teniendo en cuenta que esta es una magnitud extensiva, si se quiere obtener la magnetización del material en cuestión, se debe dividir el momento magnético en emu entre el volumen ( $\text{cm}^3$ ) o la masa (g) de la muestra. Si se obtiene la magnetización en emu/g, sus unidades en el SI serán  $\text{A m}^2 \text{kg}^{-1}$ .



**Figura 2.8.** Sistema de medición de propiedades físicas PPMS de la marca Quantum Design, modelo Dynacool 9 T, utilizado para las mediciones de magnetización [20].

Las curvas de magnetización en función de la temperatura  $M(T)$  que se reportan en el presente trabajo, se midieron de 2 K hasta 200 K con una rampa de calentamiento/enfriamiento de 1.0 K/min para campos magnéticos estáticos  $\mu_0 H$  de 50 mT y 5 T. Las curvas  $M(T)$  a 50 mT se midieron en régimen de enfriamiento a campo cero (curva  $M(T)$  que en la literatura se suele llamar como curva  $M(T)$  medida en régimen “zero-field cooling”, ZFC); esto consiste en enfriar el material a  $\mu_0 H$  igual a cero y una vez

que se llega a la temperatura más baja del intervalo de medición se aplica el valor de campo magnético constante (en este caso  $\mu_0 H = 50$  mT) y se calienta hasta la temperatura más alta [21]. En seguida se midió en régimen de enfriamiento en presencia de campo (curva  $M(T)$ ) que en la literatura se suele llamar como curva medida en régimen “field-cooling”, FC). Las curvas  $M(T)$  que se reportan a 5 T se midieron en régimen de calentamiento entre 2 y 200 K.

## Bibliografía

- [1] Savage, S. J., & Froes, F. H. (1984). Production of rapidly solidified metals and alloys. *JOM*, 36(4), 20-33.
- [2] Sánchez Fernández, M. B. (2002). Solidificación, microestructura y propiedades mecánicas de aleaciones Al-Cr-Mo, Al-Cr-Ni y Al-Cr-Si obtenidas por atomización centrífuga. Universidad Complutense de Madrid, Servicio de Publicaciones.
- [3] Billman, F. R., Kuli, J. C., Hildeman, G. J., Petit, J. I., & Walker, J. A. (1983). Rapid Solidification Processing, Principles and Technologies III, ed. Robert Mehrabian, National Bureau of Standards, 532.
- [4] Švec, P., Zigo, J., Nowicki, M., Jackiewicz, D., Franko, M., Hamela, M., Winiarski, W., Szewczyk, R., & Skorvanek, I. (2015). Preparation, processing and selected properties of modern melt-quenched alloys. In *Mechatronics-Ideas for Industrial Application* (pp. 381-396). Springer, Cham.
- [5] Pagnola, M. R., Vivero, J. U., & Marrugo, A. G. (2018). Magnetic Materials by Melt Spinning Method, Structural Characterization, and Numerical Modeling. *New Uses of Micro and Nanomaterials*, 97.
- [6] Lavernia, E. J., & Srivatsan, T. S. (2010). The rapid solidification processing of materials: science, principles, technology, advances, and applications. *J. Mater. Sci.*, 45(2), 287-325.
- [7] Budhani, R. C., Goel, T. C., & Chopra, K. L. (1982). Melt-spinning technique for preparation of metallic glasses. *Bull. Mater. Sci.*, 4(5), 549-561.
- [8] Cantor, B., Kim, W. T., Bewlay, B. P., & Gillen, A. G. (1991). Microstructure—cooling rate correlations in melt-spun alloys. *J. Mater. Sci.*, 26(5), 1266-1276.
- [9] Rong, C., & Shen, B. (2018). Nanocrystalline and nanocomposite permanent magnets by melt spinning technique. *Chin. Phys. B*, 27(11), 117502.
- [10] Suryanarayana, C., & Norton, M. G. (2013). X-ray diffraction: a practical approach. Springer Science & Business Media.
- [11] Guinier, A. (1994). X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies. Courier Corporation.



- [12] Kraus, W., & Nolze, G. (2000). POWDERCELL for Windows, v. 2.4. *Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Germany, 44.*
- [13] Badía, J. M., & Ibáñez, J. (1996). Electrones retrodispersados y absorbidos.
- [14] Microscopio electrónico de barrido ambiental SEM-Quanta FEG-250, ESEM; Laboratorio de Microscopías Avanzadas, Universidad de Zaragoza. <http://lma.unizar.es/wp-content/uploads/2014/12/Quanta-186x300.jpg>
- [15] Foner, S. (1956). Vibrating sample magnetometer. *Rev. Sci. Instrum.*, 27(7), 548-548.
- [16] Lubell, M. S., & Venturino, A. S. (1960). Vibrating sample magnetometer. *Rev. Sci. Instrum.*, 31(2), 207-208.
- [17] Foner, S. (1959). Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. *Rev. Sci. Instrum.*, 30(7), 548-557.
- [18] Xu, X., Sun, A., Jin, X., Fan, H., & Yao, X. (1996). Method for calculating the induced voltage in a vibrating sample magnetometer detection coil system. *Rev. Sci. Instrum.*, 67(11), 3914-3923.
- [19] Foner, S. (1996). The vibrating sample magnetometer: Experiences of a volunteer. *J. Appl. Phys.*, 79(8), 4740-4745.
- [20] Physical Property Measurement System, Quantum Design PPMS® DynaCool™. <https://www.qdusa.com/products/dynacool.html>
- [21] Clem, J. R., & Hao, Z. (1993). Theory for the hysteretic properties of the low-field dc magnetization in type-II superconductors. *Physical Review B*, 48(18), 13774.



## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Análisis estructural.

Se obtuvieron patrones de difracción de rayos X a temperatura ambiente para cintas pulverizadas de RFeSi con R= Tb y Dy, correspondientes a los lotes C1 (mediciones de la universidad de Oviedo) y C2 (mediciones hechas en el LINAN, IPICyT) sin tratamiento térmico, es decir, en condición de colada (AQ). Los resultados se muestran en la [Fig. 3.1](#) y su objetivo fue de identificar las fases presentes en las aleaciones obtenidas.

Las reflexiones que aparecen en los patrones de difracción de rayos X en polvos de C1 y C2 son las mismas indicando que su composición de fases es similar; esto mismo tenemos si se comparan los patrones del lote C2 en polvo y en forma de cinta. La estructura de la fase principal en ambas aleaciones es tetragonal tipo CeFeSi, de grupo espacial 129 ( $P4/nmm$ ), de acuerdo con las cartas cristalográficas # 01-073-8674 para TbFeSi y # 01-073-8627 para DyFeSi de la base de datos ICDD. Sin embargo, se observaron reflexiones de menor intensidad que indican la presencia de una fase minoritaria que fue identificada como el óxido de tierras raras,  $R_2O_3$  (con R = Tb o Dy, respectivamente), cuya celda unitaria es cúbica de grupo espacial 206 ( $Im\bar{3}$ ) [1-5]. A partir de estas dos fases presentes para cada muestra, todas las reflexiones presentes en los patrones de difracción de rayos X pudieron ser identificadas.

La [Fig. 3.2](#) muestra el refinamiento Rietveld de los patrones de difracción de rayos X de las muestras en polvo C2 AQ, lo que permitió cuantificar las fases presentes, así como los parámetros de red para cada fase. El análisis revela que la fracción de la fase secundaria es  $\leq$  al 6 % en volumen. Para los refinamientos se utilizaron las cartas cristalográficas de la base de datos ICDD previamente mencionadas para las fases principales RFeSi (R = Tb, Dy), además de la ficha # 00-044-0131 para  $Tb_2O_3$  y la # 00-022-0612 para  $Dy_2O_3$ . El porcentaje en volumen de la fase principal para las cintas TbFeSi C2 AQ fue de 95.3 % y del 4.7 % para la fase secundaria  $Tb_2O_3$  [según se indica en la [Fig. 3.2 \(a\)](#)]. Los parámetros de red determinados fueron:  $a = 3.960(4)$  Å, y  $c = 6.816(7)$  Å para la fase tetragonal y  $a = 10.726(11)$  Å para la fase  $Tb_2O_3$ . Mientras tanto, para DyFeSi C2 AQ, se obtuvo 93.9 % para la fase primaria y 6.1 % para la fase

secundaria  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  [véase Fig. 3.2 (b)]. Los parámetros de red determinados son los siguientes:  $a = 3.954(4)$  Å y  $c = 6.825(7)$  Å para la fase tetragonal y  $c = 10.704(11)$  Å para el  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ . Los parámetros de red obtenidos para la fase principal son similares a lo reportado por otros autores [6-8].

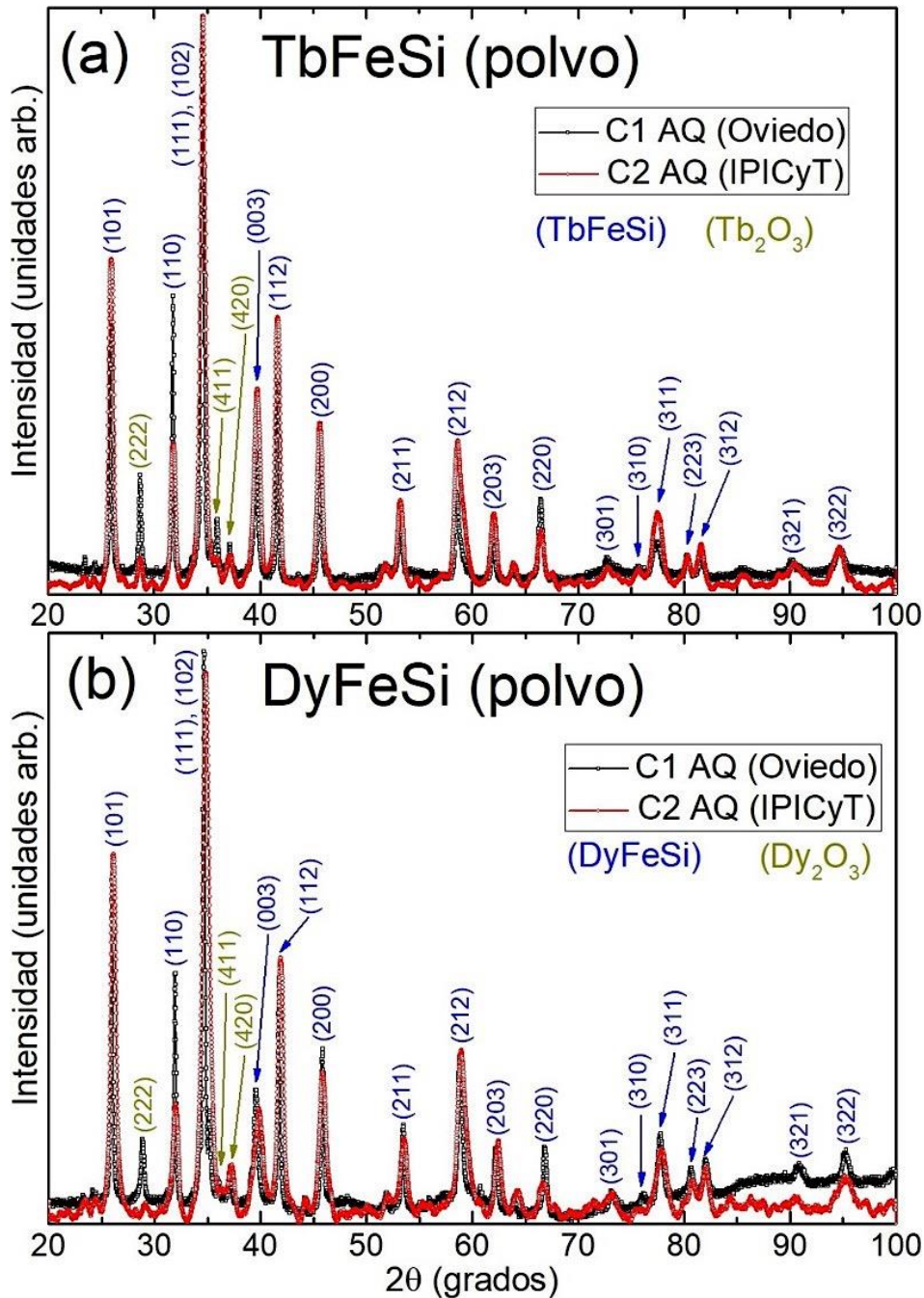


Figura 3.1. Comparación de difractogramas obtenidos para muestras en polvo de C1 AQ y C2 AQ de: (a)  $\text{TbFeSi}$ , y; (b)  $\text{DyFeSi}$ . La indexación fue hecha sobre la base de las cartas cristalográficas mencionadas en el texto de la base de datos ICDD.

Los factores de ajuste  $R_p$  y  $R_{wp}$  obtenidos en los refinamientos fueron 4.99 %, 7.35 % para TbFeSi y 3.90 %, 5.67 % para DyFeSi, respectivamente.

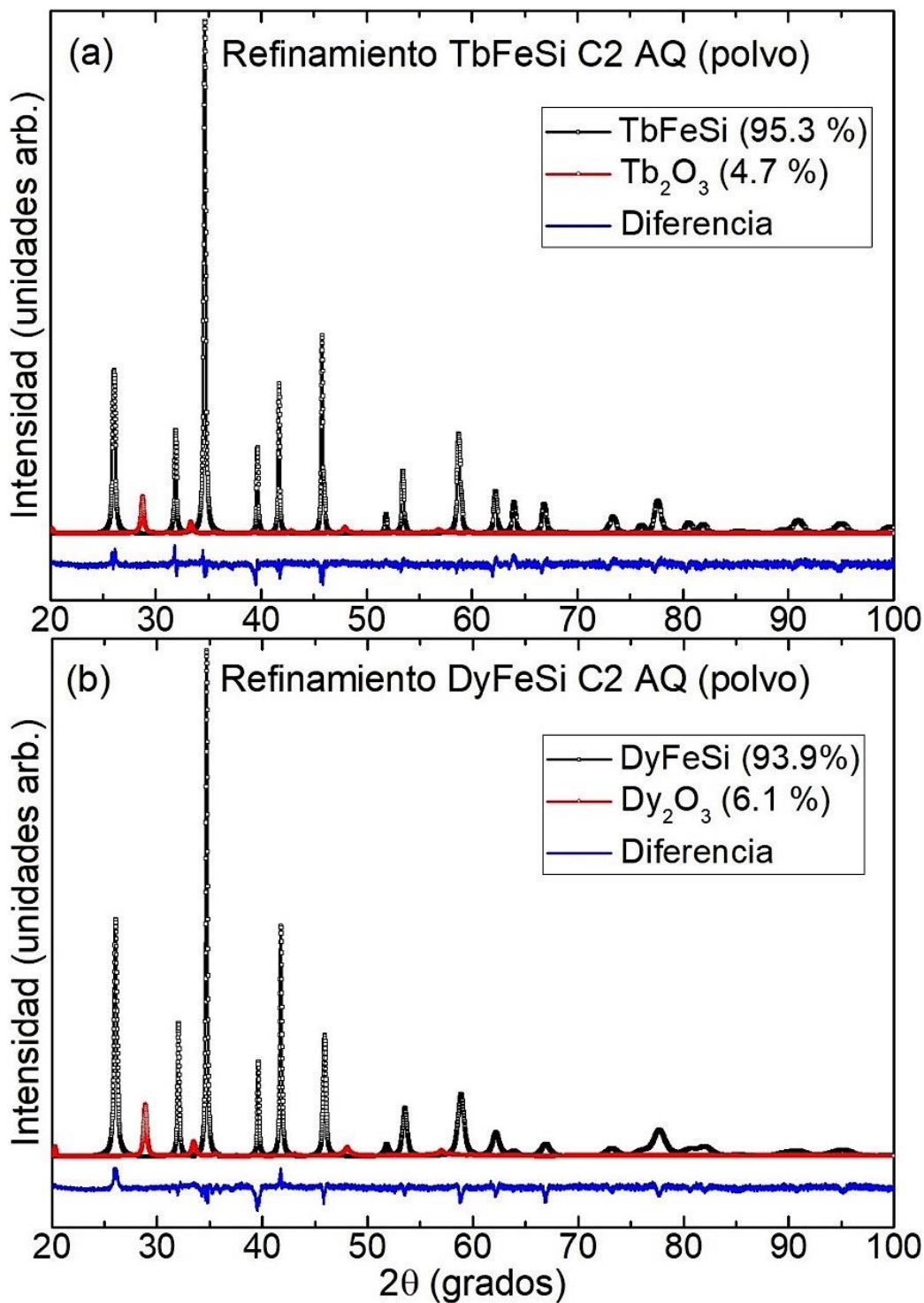


Figura 3.2. Refinamiento Rietveld del patrón de difracción de rayos X para las muestras en polvo de TbFeSi C2 AQ (a) y DyFeSi C2 AQ (b) con sus respectivos porcentajes en volumen de fases presentes.

La presencia de óxidos  $R_2O_3$  ( $R = Tb, Dy$ ), puede atribuirse a que, si bien los elementos lantánidos fueron limpiados mecánicamente en su superficie hasta eliminar aparentemente la presencia de óxido, estos presentan remanentes, por lo que se necesitaría fundir por separado estos elementos antes de incorporarlos a la aleación en bulto o incluso tener una mayor duración y número de purgas en las cámaras de fundición del horno de arco y del equipo de temple rotatorio.

En la [Tabla 3.1](#), se colectan los datos de los parámetros de red determinados para las cintas C1 AQ, C2 AQ y su comparación con los reportados en la literatura especializada para muestras en bulto.

**Tabla 3.1.** Comparación de parámetros de la celda unitaria obtenidos para la fase tetragonal con estructura tipo  $CeFeSi$  y el óxido  $R_2O_3$  en las cintas de  $RFeSi$  ( $R = Tb, Dy$ ) obtenidos a partir del refinamiento Rietveld de los patrones de difracción de rayos X con los valores reportados por otros autores para muestras en bulto.

Aleación	RFeSi			$R_2O_3$		Referencia
	a (Å)	c (Å)	% V	a (Å)	% V	
TbFeSi C1 AQ	3.969(4)	6.815(7)	93.5	10.744(11)	6.5	Presente trabajo
TbFeSi C2 AQ	3.960(4)	6.816(4)	95.3	10.726(11)	4.7	Presente trabajo
TbFeSi (1173 K, 14 días)	3.975(2)	6.778(3)	-	-	-	Welter et al. [6]
TbFeSi (1373 K, 35 días)	3.986(5)	6.777(7)	-	-	-	Zhang et al. [7]
TbFeSi (1073 K, 90 días)	3.984(3)	6.751(5)	-	-	-	Bodak et al. [8]
DyFeSi C1 AQ	3.950(4)	6.807(7)	91.8	10.666(11)	8.2	Presente trabajo
DyFeSi C2 AQ	3.954(4)	6.825(7)	93.9	10.704(11)	6.1	Presente trabajo
DyFeSi (1173 K, 14 días)	3.948(2)	6.844(4)	-	-	-	Welter et al. [6]
DyFeSi (1373 K, 35 días)	3.968(4)	6.762(6)	-	-	-	Zhang et al. [7]
DyFeSi (1073 K, 90 días)	3.961(3)	6.745(5)	-	-	-	Bodak et al. [8]

En la Fig. 3.3 se muestra una comparación entre los patrones de difracción de rayos X de las cintas pulverizadas y cintas sin pulverizar C2 AQ de ambas aleaciones. En este último caso, el haz de rayos X se hizo incidir sobre la cara de no contacto con la rueda de cobre del sistema de temple rotatorio (referida como NCS)

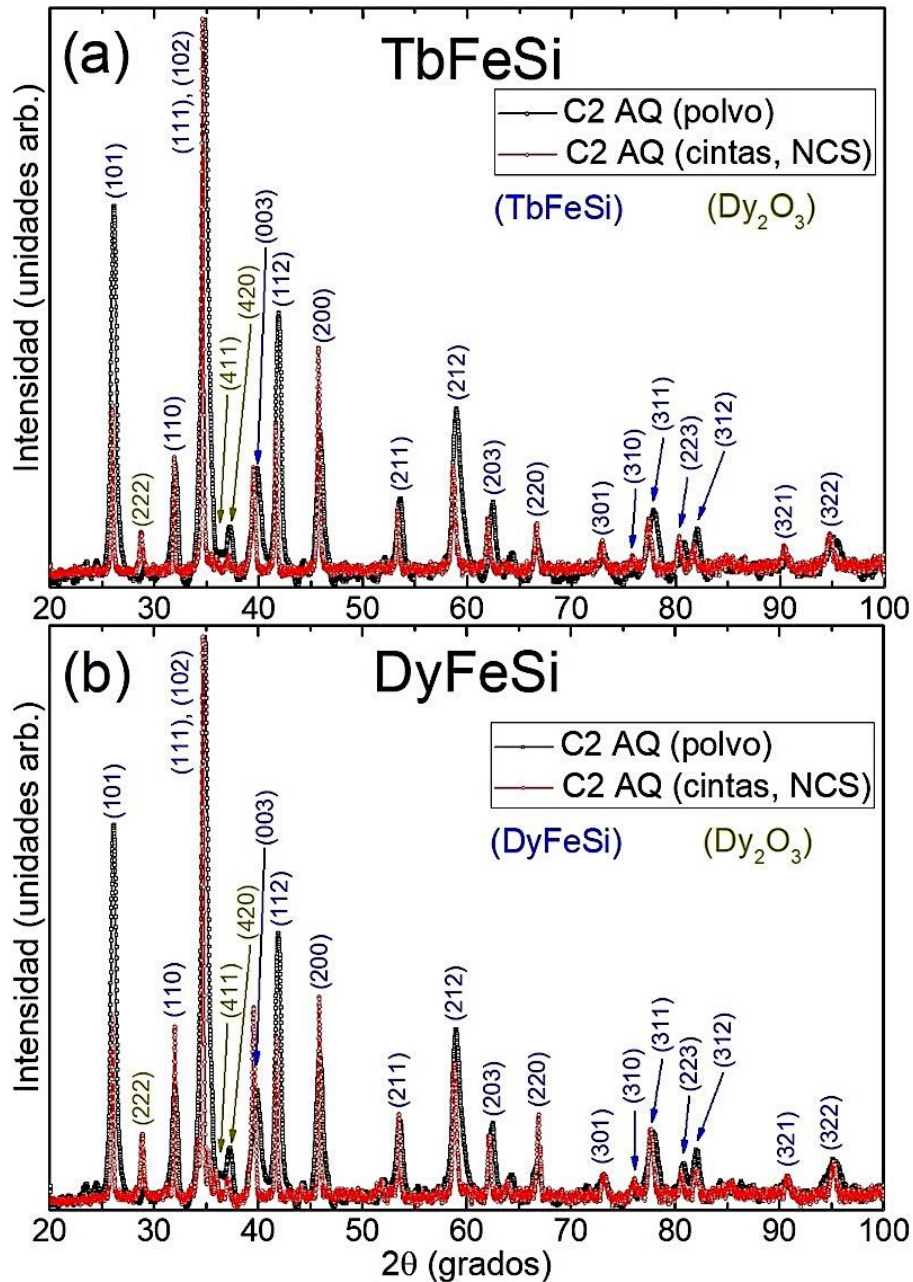


Figura 3.3. Comparación de los difractogramas obtenidos para las cintas C2 AQ en forma de polvos y cintas: (a) TbFeSi, y; (b) DyFeSi. La indexación fue hecha sobre la base de las cartas cristalográficas mencionadas de la base de datos ICDD.

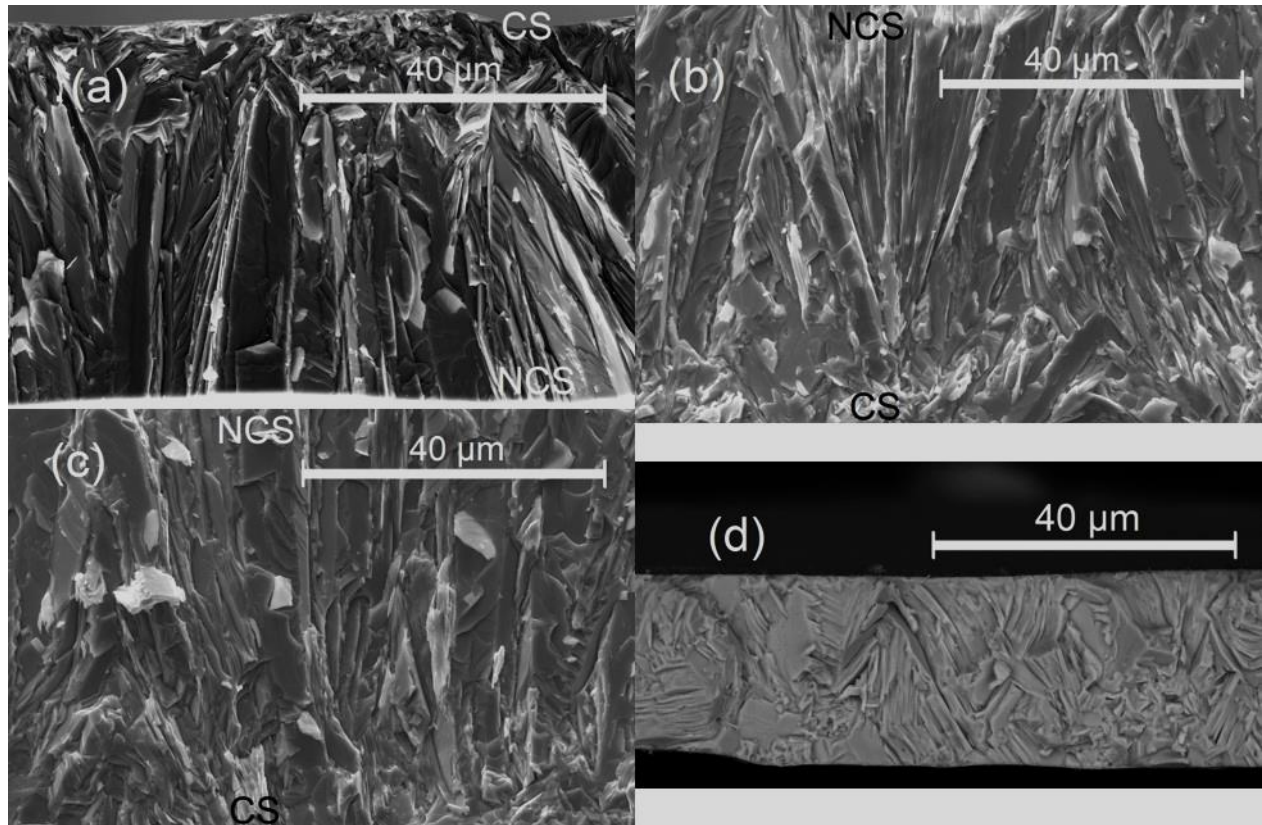


Esta comparación entre los patrones de difracción de rayos X de las muestras en polvo y en forma de cintas se realizó con el fin de determinar las diferencias existentes entre las intensidades de los picos característicos presentes, lo cual puede ser indicativo de orientación preferencial de los granos respecto al plano de las cintas. Los resultados indican diferencias notorias en las intensidades de algunas reflexiones. En particular, las familias de planos  $\{101\}$ ,  $\{112\}$  y  $\{212\}$  presentan una clara disminución en la intensidad, mientras que la intensidad correspondiente a las familias de planos  $\{200\}$  y  $\{003\}$  aumenta. Estas diferencias en intensidad revelan la presencia de orientación preferencial de una fracción de los granos.

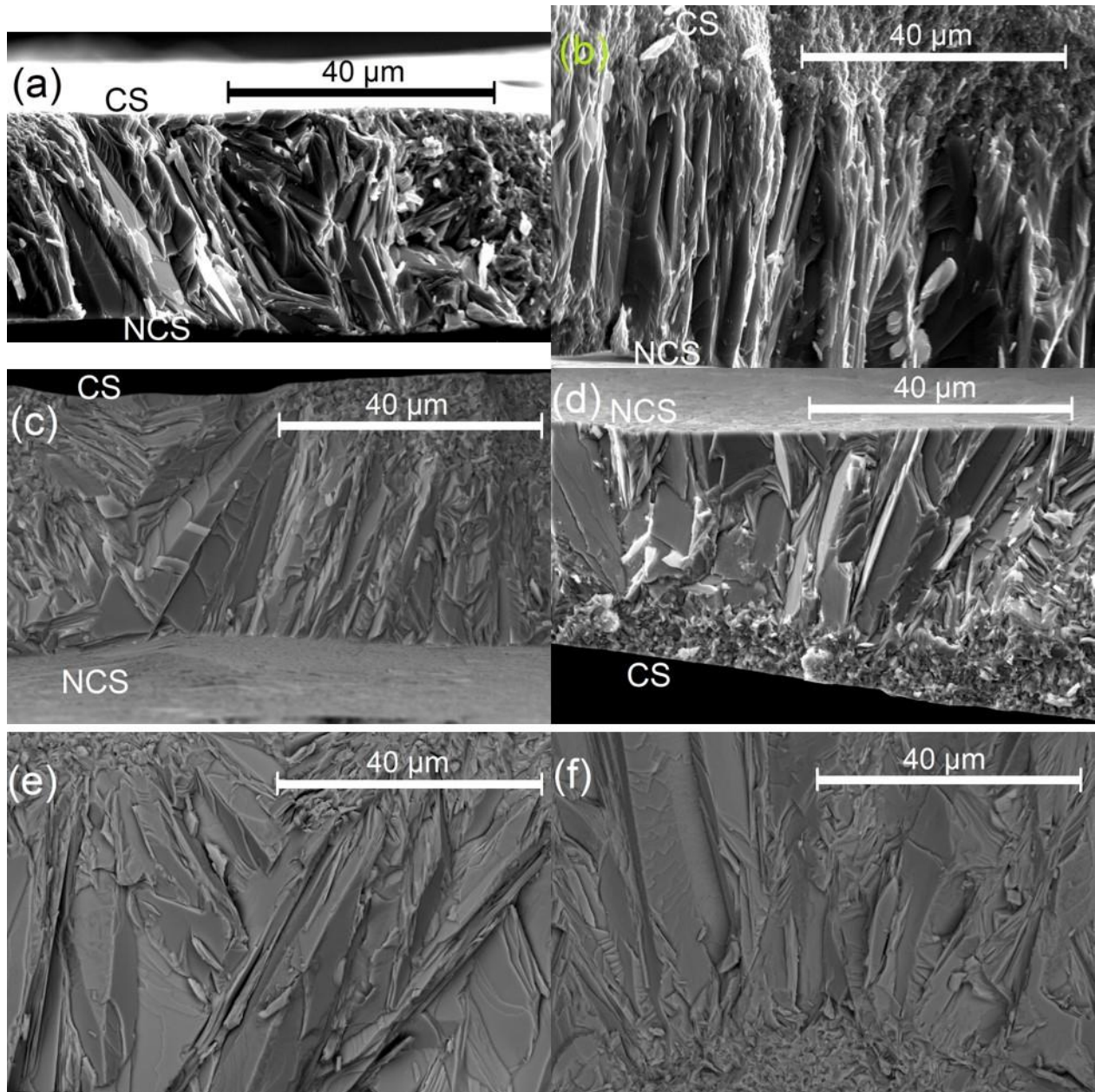
### **3.2 Análisis microscópico y químico elemental.**

Se usó microscopía electrónica de barrido (SEM) con el fin de indagar en la microestructura característica de las cintas fabricadas; con este fin, se tomaron micrografías de su sección transversal. Las cintas obtenidas presentaron longitudes de 5 - 80 mm. Por su parte, las cintas de ambas composiciones RFeSi (R = Tb, Dy) que se emplearon para la obtención de micrografías mostraron un ancho de  $1.2 \pm 0.2$  mm, mientras que su espesor varió entre 30 y 70  $\mu\text{m}$ . Como se puede apreciar en las [Figs. 3.4\(a\) y \(c\)](#) para las aleaciones TbFeSi C1 AQ y C2 AQ, respectivamente, las micrografías evidencian la existencia de granos alargados cuyo eje mayor tiende a crecer de una cara a la otra de las cintas lo que indica que existe cierta orientación preferencial y por lo tanto de textura parcial. En la [Fig. 3.4\(b\)](#) se observa crecimiento granular en forma radial para las cintas tratadas térmicamente (TT) de TbFeSi C1, teniendo como origen un punto cercano a la cara de contacto de la cinta con la rueda de cobre. De manera análoga, la microestructura de las cintas de DyFeSi C1 AQ, C2 AQ y C1 TT también muestran crecimiento columnar parcial según se observa en las [Figs. 3.5\(a\) y \(b\)](#). Respecto a la muestra tratada térmicamente, en las [Figs. 3.5\(c\) y \(d\)](#) se aprecia un arreglo de granos grandes y pequeños de manera semi-radial. Sin embargo, aun cuando estas presentan una mayor presencia de granos columnares, no se aprecia un cambio significativo ni en el tamaño medio de los granos ni en el número de granos con morfología columnar, aun cuando el tratamiento térmico se hizo a una temperatura elevada por un tiempo prolongado (1373 K, 24 h). En la [Fig. 3.4\(d\)](#) y [Figs. 3.5\(e\) y \(f\)](#), se muestran también

imágenes de  $e^-$  retrodispersados, que se tomaron para tratar de identificar la presencia de la fase secundaria, sin embargo, no fue posible observar segregaciones de esta fase minoritaria. Así mismo, se muestran imágenes de cintas tratadas térmicamente; en el caso de DyFeSi, se compara la microestructura de las cintas AQ y TT (1373 K / 24 h).



**Figura 3.4.** Micrografías SEM correspondientes a  $e^-$  secundarios de la sección transversal de cintas de TbFeSi: (a) C1 AQ, en la cual puede apreciarse la tendencia al crecimiento columnar; (b) C1 TT, en esta cinta se observó el crecimiento columnar de granos radialmente desde un punto de la cara de contacto con la rueda (CS); (c) C2 AQ en la que también se observan granos columnares con su eje mayor orientado perpendicularmente al plano de la cinta, y; (d) C1 TT de  $e^-$  retrodispersados.



**Figura 3.5.** Micrografías SEM de la sección transversal de cintas de DyFeSi correspondientes a  $e^-$  secundarios para C1 AQ (a) y C1 TT (b) en las cuales se observa textura parcial de los granos, C1 TT(c) en la que se crecimiento granular de forma radial, C2 AQ (d) la cual exhibe también granos con morfología columnar y textura parcial; (e) y (f) corresponden a  $e^-$  retrodispersados para muestras C1 TT y C2 AQ.

Haciendo uso del detector EDAX, se adquirieron los espectros EDS que se muestran en la Fig. 3.6 con el fin de determinar la composición química elemental de las muestras C1 AQ y C2 AQ de ambas aleaciones. Estos confirmaron, dentro de un porcentaje de error de  $\sim 2\%$ , que la estequiometría obtenida para las cintas recién solidificadas de RFeSi (R



= Tb, Dy) es cercana a la nominal. Las tablas insertadas en la Fig. 3.6 recogen los porcentajes atómicos de los elementos presentes en las cintas considerando la presencia de O, lo que es congruente con la formación  $R_2O_3$  como fase secundaria de acuerdo con el análisis de fases de los difractogramas, y también se muestran los porcentajes atómicos tomando en cuenta solo los elementos de  $RFeSi$  ( $R = Tb, Dy$ ); estas tablas representan el promedio de 10 espectros obtenidos para distintas zonas en secciones transversales de cintas, seleccionadas de manera aleatoria.

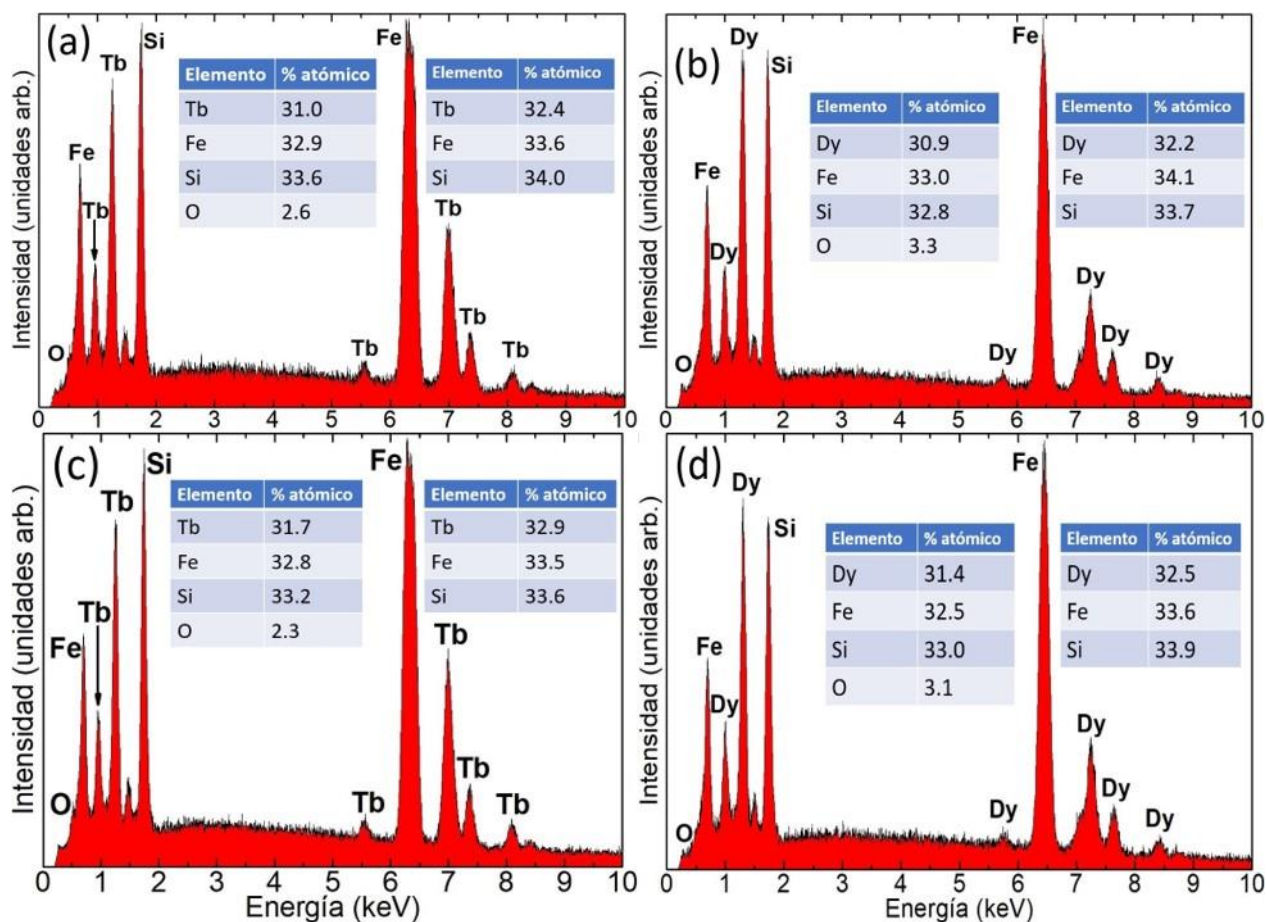
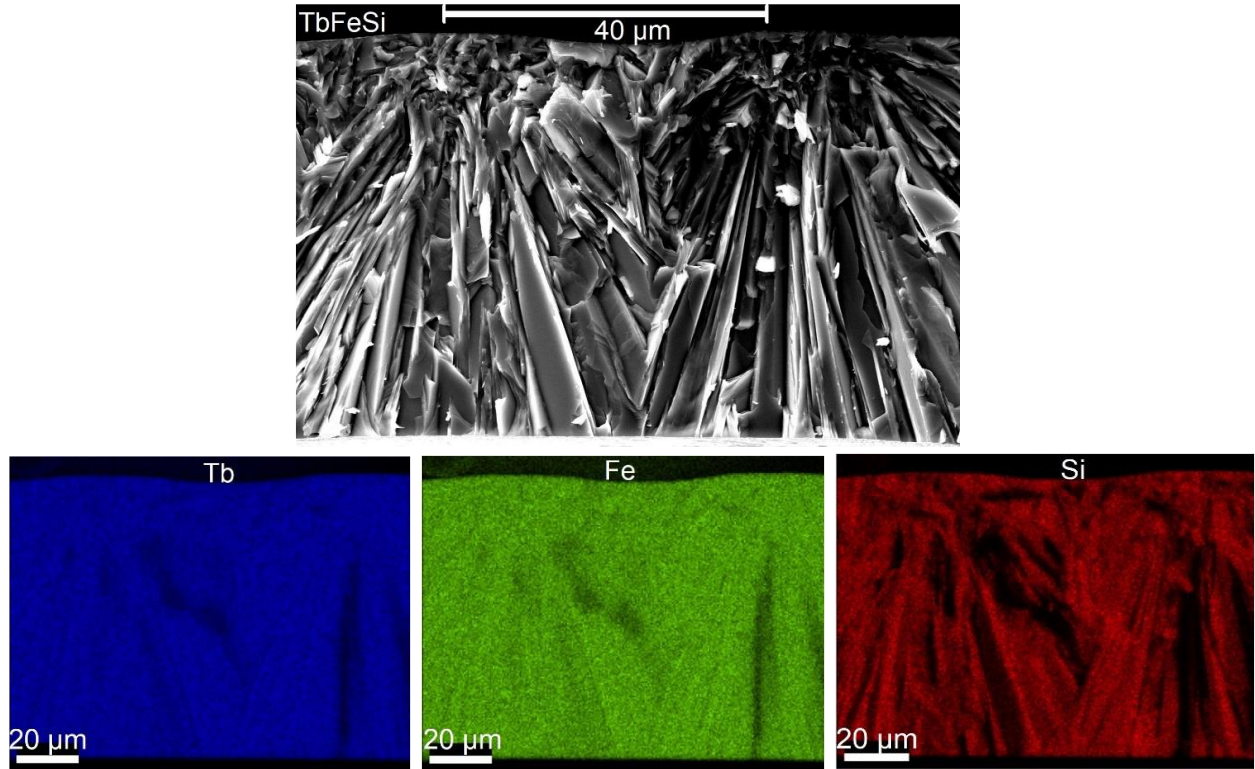
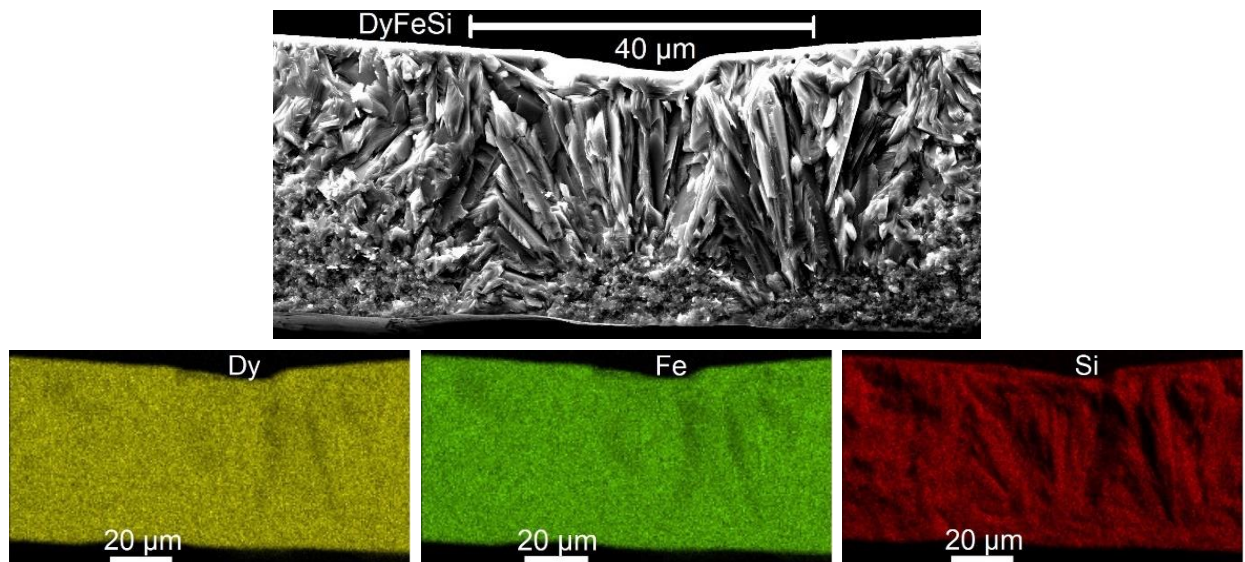


Figura 3.6. Espectros EDS para las cintas: (a) TbFeSi C1 AQ; (b) DyFeSi C1 AQ; (c) TbFeSi C2 AQ, y; (d) DyFeSi C2 AQ. En las tablas insertadas se recoge la composición química elemental determinada en cada caso, con y sin la presencia de O.

Para determinar la distribución de los elementos presentes en las cintas, se realizaron mapeos elementales, mostrados en las Fig. 3.7 y Fig. 3.8 para las muestras TbFeSi C2 AQ y DyFeSi C2 AQ, respectivamente. Estos apuntaron a una excelente homogeneidad química al mostrar una distribución uniforme de los elementos constituyentes.



*Figura 3.7. Mapeo elemental de sección transversal para la cinta de TbFeSi C2 AQ, etiquetando Tb en color azul, Fe en color verde y Si en color rojo.*



*Figura 3.8. Mapeo elemental de sección transversal de cinta DyFeSi C2 AQ, etiquetando Dy en color amarillo, Fe en color verde y Si en color rojo.*

### 3.3 Análisis termomagnético.

A partir de las curvas  $M(T)$  medidas a un campo aplicado  $\mu_0 H = 50$  mT en régimen ZFC y FC (véase Fig. 3.9), se determinó la  $T_C$  de la fase tetragonal a partir del mínimo de la curva de la primera derivada ( $dM/dT$ ) en función de la temperatura. Un ejemplo de estas curvas para las muestras C1 AQ de TbFeSi y DyFeSi se muestra en las Figs. 3.10(a) y (b), respectivamente. La figura también pone también en evidencia que entre la curva en calentamiento y enfriamiento hay una histéresis térmica de alrededor de 5 K para ambos compuestos. Según *Welter y colaboradores* [6], esto se debe a un efecto de magnetostricción que presentan estos materiales en torno a la  $T_C$  debido a la disminución en los parámetros de red  $a$  y  $b$  y el incremento en el parámetro de red  $c$  (aun cuando el volumen de la celda permanece prácticamente constante). Si bien los valores de la  $T_C$  difieren con respecto a lo reportado por otros autores [6, 7], para ambas aleaciones estos alcanzan valores intermedios en comparación con lo reportado para las muestras en bulto RFeSi (R = Tb, Dy) tratadas térmicamente durante 2 semanas a 1173 K ( $T_C = 125$  K y 110 K, respectivamente) [6], y cinco semanas a 1373 K ( $T_C = 110$  K y 70 K, respectivamente) [7]. Los valores de  $T_C$  obtenidos para TbFeSi son de 122 K y 125 K para C1 AQ y C2 AQ, respectivamente, mientras que para la muestra C1 TT (tratada térmicamente a 1373 K durante 24 h) se obtuvo una  $T_C = 109$  K. En cambio, las cintas obtenidas para el sistema DyFeSi muestran una  $T_C$  menor cuando se comparan con el valor obtenido por *Welter y colaboradores* [6] al exhibir una  $T_C$  de 93 K en C1 AQ y 89 K para C2 AQ, mientras que en C1 TT, su  $T_C$  es de 89 K. Se observa que para TbFeSi tratado térmicamente, se obtiene una reducción de 13 K en la  $T_C$  respecto a C1 AQ, sin embargo, para DyFeSi, todos los valores de  $T_C$  son comparables entre sí, es decir, no se observa un efecto apreciable de los tratamientos térmicos. No obstante, la  $T_C$  de nuestras aleaciones RFeSi (R = Tb, Dy) se encuentran entre 89 K y 125 K, es decir, en un intervalo de 36 K para las cintas sin tratamiento térmico y entre 89 K - 109 K (intervalo de 20 K) para las cintas con tratamiento. Las diferencias en la  $T_C$  observada para ambas aleaciones por diferentes autores, incluido el presente trabajo, sugiere que esta magnitud física es muy sensible a las distancias interatómicas.

Es interesante notar que las curvas  $M(T)^{50\text{mT}}$  para las cintas TbFeSi de C1 y C2 AQ (Fig. 3.9) muestran un ligero pero apreciable cambio en la magnetización en torno a 21 K, el

cual pudiera deberse a un efecto de reorientación de los momentos magnéticos del Tb, ya que esos átomos ocupan dos sitios cristalográficos distintos en la estructura cristalina. Sin embargo, aparentemente dicho comportamiento se atenúa en la muestra tratada térmicamente.

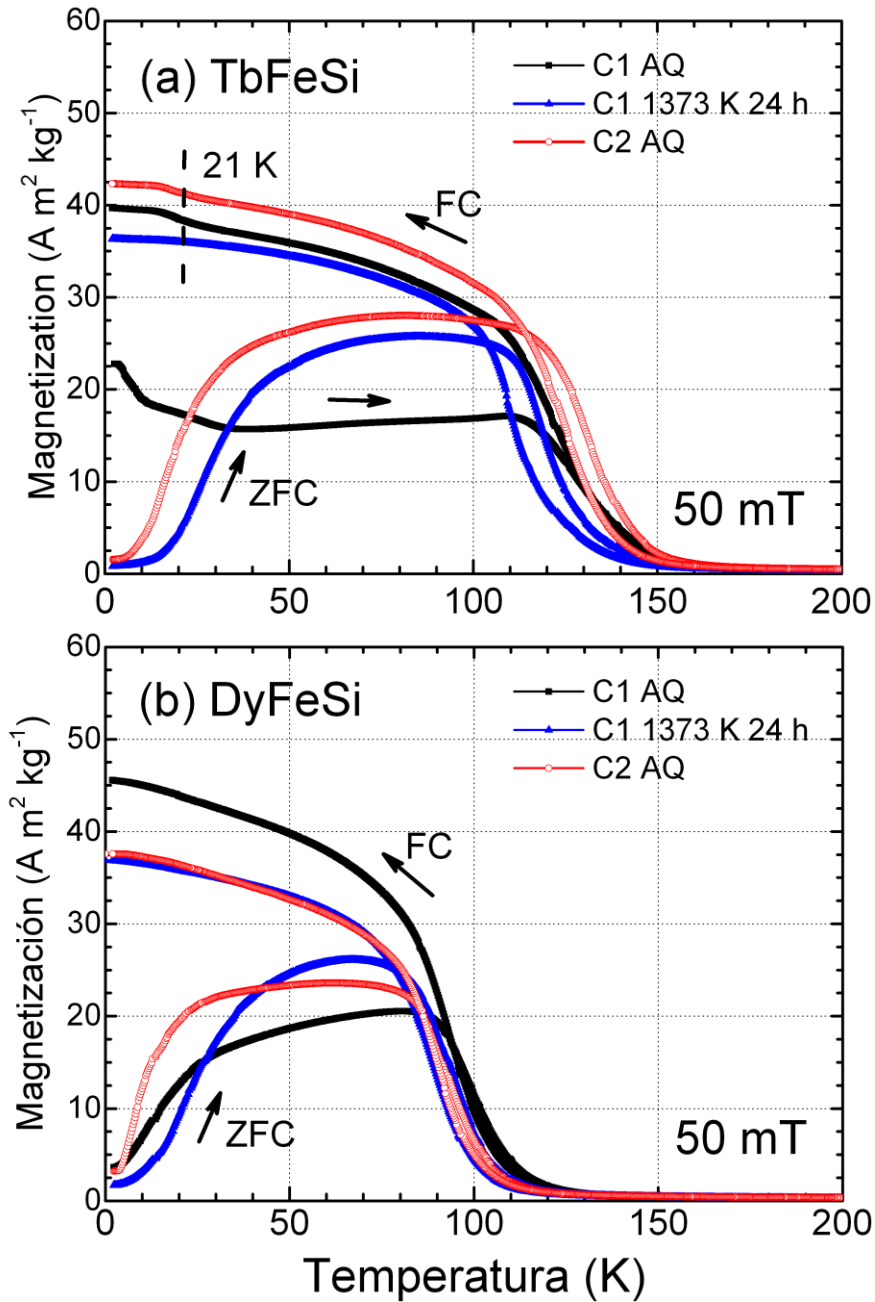
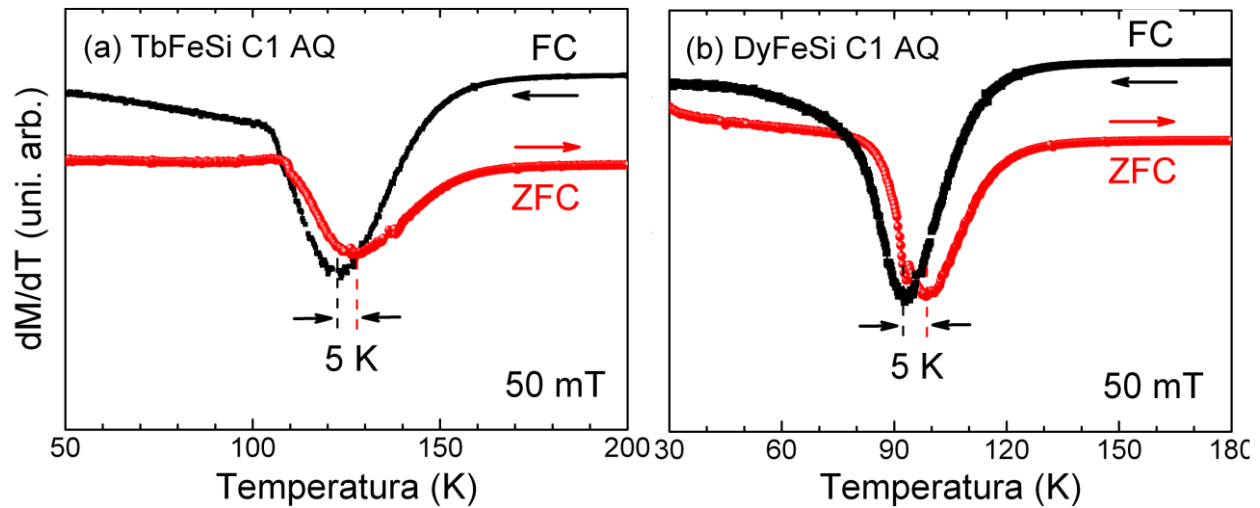


Figura 3.9. Curvas  $M(T)$  a  $\mu_0 H = 50 \text{ mT}$  medidas desde 2 K a 200 K en régimen de “enfriamiento en campo cero” (ZFC) y enfriamiento en presencia de campo (FC) para cintas recién solidificadas (AQ) y tratadas térmicamente de: (a)  $\text{TbFeSi}$ , y; (b)  $\text{DyFeSi}$ .





*Figura 3.10.* Curvas  $dM/dT(T)$  en régimen ZFC (en color rojo) y FC (en color negro) para las cintas: (a) TbFeSi C1 AQ y (b) DyFeSi C1 AQ.

En la Fig. 3.11, se observan las curvas  $M(T)$  a  $\mu_0 H = 5$  T medidas en calentamiento (FH); estas muestran cómo varía la magnetización de saturación  $M_s$  en el intervalo de 2 K a 200 K. Los valores obtenidos a 2 K para TbFeSi C1 AQ, C1 TT y C2 AQ son  $115.4 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$ ,  $118.2 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$  y  $121.4 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$ , respectivamente. Por su parte, para las cintas DyFeSi C1 AQ, C1 TT y C2 AQ  $M_s$  alcanza valores de  $138.4 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$ ,  $140.5 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$  y  $148.1 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$ , respectivamente, los cuales son alrededor de 22 % inferiores comparados con los obtenidos por Zhang y colaboradores [7].

En el caso de DyFeSi se observa para todas las muestras disminución de la magnetización de saturación en torno a 28 K, que tal como se mencionó para TbFeSi a  $\mu_0 H = 50$  mT, puede deberse a un efecto de reorientación de momentos magnéticos.

Tomando en cuenta la proporción en que se hallan presentes las fases en las cintas, si estas estuvieran conformadas únicamente por las fases RFeSi ( $R = \text{Tb, Dy}$ ), se esperarían magnetizaciones de saturación para el lote C1 AQ de TbFeSi y DyFeSi de  $123.4 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$  y  $150.8 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$ , respectivamente, mientras que para el lote C2 AQ de TbFeSi y DyFeSi,  $M_s$  sería igual a  $127.4 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$  y  $157.8 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$ , respectivamente.

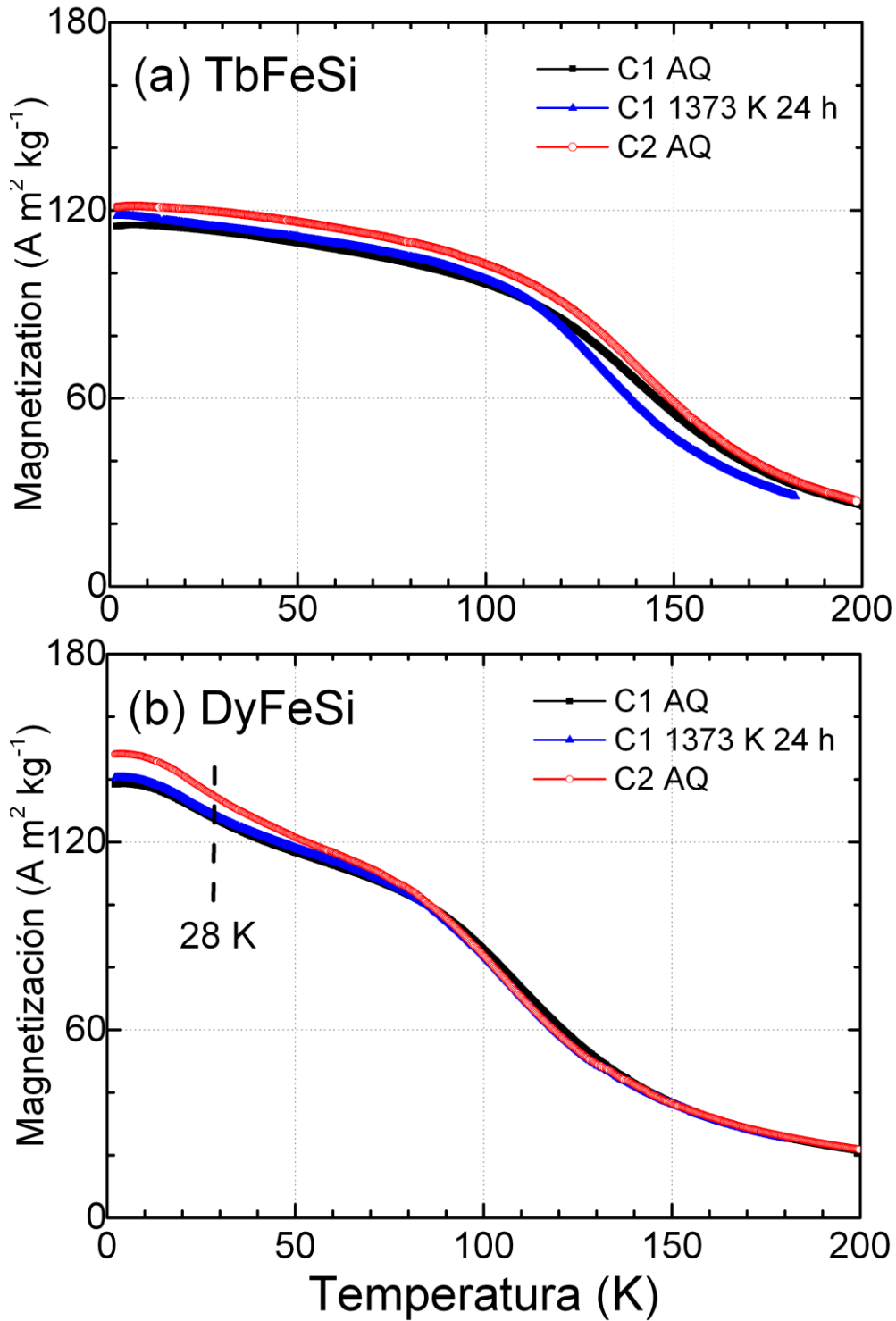


Figura 3.11. Curvas  $M(T)$  medidas en calentamiento (FH) a  $\mu_0 H = 5$  T para las diferentes muestras estudiadas de TbFeSi (a) y DyFeSi (b).

En las Fig. 3.12(a) y (b) se presentan los ciclos de histéresis magnética a 2 K medidos hasta 5 T para las cintas de aleaciones TbFeSi (C1-AQ, C1-TT y C2-AQ) y DyFeSi (C1-AQ, C1-TT y C2-AQ), respectivamente. Nótese que en ambos casos el campo coercitivo  $\mu_0 H_c$  es elevadísimo: (a)  $\sim 1.67$  T para TbFeSi (C1-AQ, C1-TT y C2-AQ), y; (b)  $\sim 0.85$  T para DyFeSi (C1-AQ, C1-TT y C2-AQ). Estos valores son superiores a los observados para muestras en bulto a 4.2 K por Welter y colaboradores [6]: (a) 0.9 T para TbFeSi, y; (b) 0.54 T para DyFeSi, así como  $M_s$  superior en TbFeSi al comparar datos del mismo autor, sin embargo, como se mencionó previamente,  $M_s$  resulta inferior cuando se compara con lo obtenido por Zhang y colaboradores [7]; dado que las propiedades magnéticas de este material son anisotrópicas, se aprecia que al obtener valores de  $M_s$  intermedios, también obtenemos una textura parcial que es intermedia respecto a otros autores. En estos sistemas el elemento de tierra rara posee una elevada anisotropía magnetocristalina monoiónica según el eje c lo que combinado con el tamaño medio de grano pequeño que se tiene origina los elevados valores de  $\mu_0 H_c$  que poseen las cintas de ambas aleaciones. Es interesante notar que el campo coercitivo no varía con el tratamiento térmico, lo cual es consistente con que el tamaño de grano tampoco varía. Otra característica distintiva de los ciclos de histéresis es su elevado valor del cociente  $M_r/M_s$ . En el caso de TbFeSi  $M_r/M_s = 0.86$ , mientras que para DyFeSi  $M_r/M_s = 0.72$ . Es decir, en ambos casos  $M_r/M_s$  es mayor que 0.5. Para materiales con elevada anisotropía magnetocristalina uniaxial si sus partículas, o granos, son monodominio y sus ejes de fácil magnetización están isotrópicamente orientados en el espacio, cabe esperar un valor de esta relación cercano a 0.5 (caso de un policristal magnéticamente isotrópico) [9], pero si  $0.5 \leq M_r/M_s \leq 1.0$  se trata de un material con partículas monodominio y sus ejes de fácil magnetización preferentemente orientados según la dirección del campo aplicado, que en este caso sería la dirección de formación de la cinta. Con el objetivo de determinar el intervalo de temperatura en el que la anisotropía magnetocristalina es alta, se midieron los ciclos de histéresis a diferentes temperaturas entre 2 y 100 K para determinar la evolución de la coercitividad con la temperatura. La Fig. 3.13 muestra las curvas  $\mu_0 H_c(T)$  y  $M_r/M_s(T)$  para las muestras TbFeSi C2 AQ y DyFeSi C2 AQ. Nótese que en ambos casos  $\mu_0 H_c$  se incrementa notablemente por debajo de  $\sim 10$ -15 K.

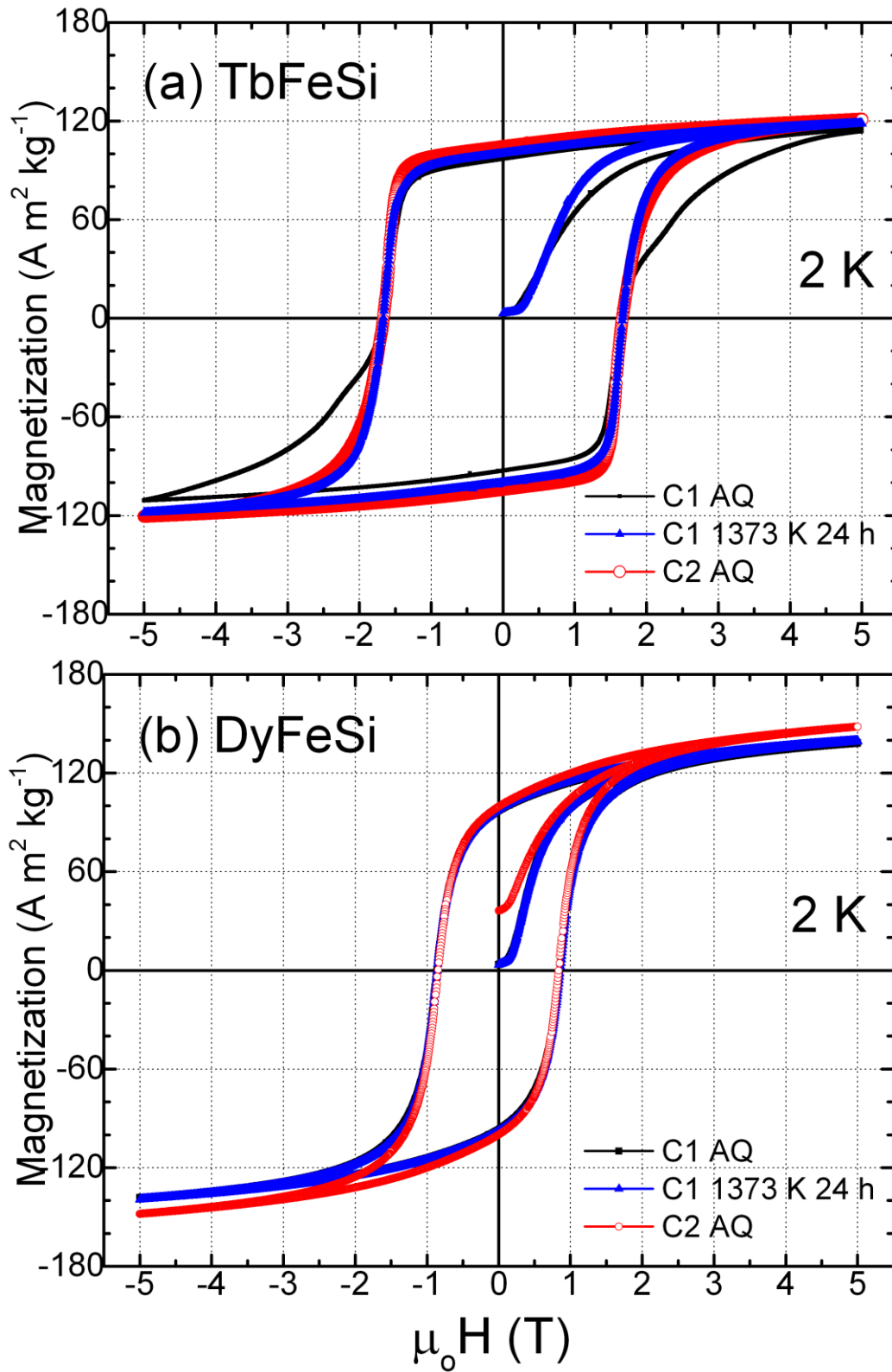


Figura 3.12. Ciclo de histéresis a 2 K medido hasta 5 T para las cintas de TbFeSi (a), y DyFeSi (b). En color negro, C1 AQ, en rojo C2 AQ y en azul C1 TT.



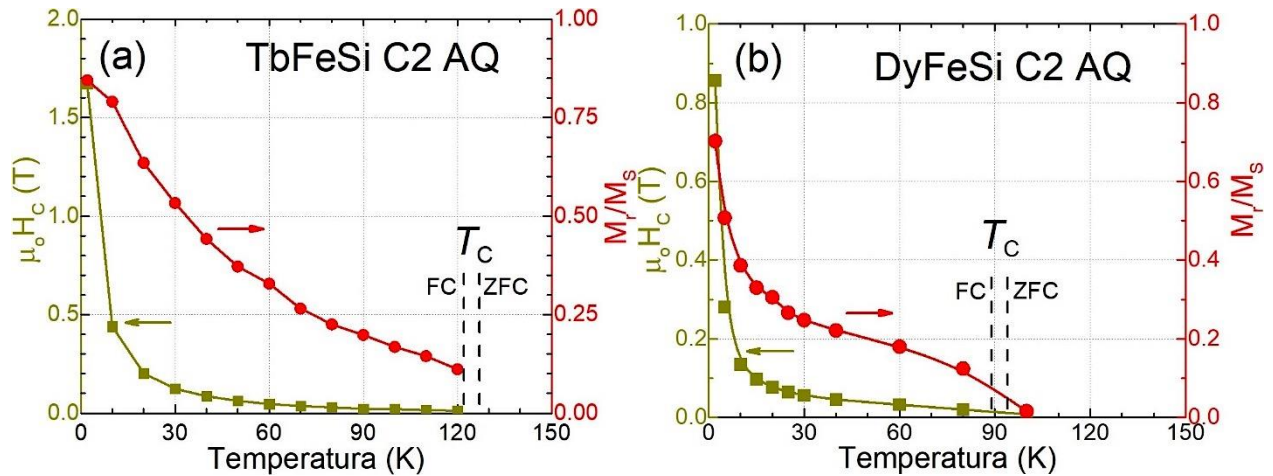


Figura 3.13. Curvas  $\mu_0 H_C(T)$  (en color dorado) y  $M_r/M_s(T)$  (en color rojo) para las muestras TbFeSi C2-AQ (a), y DyFeSi C2-AQ (b).

### 3.4 Propiedades magnetocalóricas.

Como se mencionó en el capítulo 2, las curvas  $|\Delta S_M(T)|$ , que se presentan se calcularon por integración numérica de la relación de Maxwell a partir de un conjunto de isothermas de magnetización [o curvas  $M(\mu_0 H)$ ] medidas en el intervalo de temperatura de la transición FM-PM hasta 5 T. Las curvas  $M(\mu_0 H)$  medidas en cada caso se muestran en las Figs. 3.14 (a) y (c), para TbFeSi C2 AQ y C1 TT, respectivamente, y Fig. 3.15(a) para DyFeSi C2 AQ. A partir de las mismas se obtuvieron los gráficos de Arrott que se muestran en la Fig. 3.16(a) y (b) para TbFeSi C1 TT y DyFeSi C2 AQ, respectivamente. El comportamiento de estas curvas  $M(\mu_0 H)$  refleja que en el estado FM de estos materiales, el aumento de la magnetización está predominantemente influenciado por el mecanismo de rotación de los momentos magnéticos.

De acuerdo con el criterio de Arrott [12], para transiciones magnéticas de segundo orden las curvas  $M^2(\mu_0 H/M)$  a temperaturas menores que  $T_C$  presentan una concavidad negativa, mientras que a temperaturas mayores a  $T_C$  ésta es positiva. La línea punteada en ambas figuras indica cuándo ocurre el cambio de concavidad en las curvas de Arrott; este se produce a una temperatura que está en buena concordancia con la  $T_C$  determinada a partir de las curvas  $M(T)^{50mT}$  (cuyos valores se recogen en la Tabla 3.2). Esto confirma que la transición magnética para ambos materiales es de segundo orden.

Las curvas  $|\Delta S_M(T)|$  para las muestras TbFeSi C2 AQ y C1 TT aparecen en las Figs. 3.14(b) y (d), respectivamente, mientras la Fig 3.15(b) presenta las que se obtuvieron para las cintas DyFeSi C2 AQ. De las curvas  $|\Delta S_M(T)|$  se obtuvieron los valores de  $|\Delta S_M|^{\max}$  para distintos valores de  $\mu_0\Delta H$  (1 T - 5 T) para cintas C2 AQ. Tomando como referencia  $\mu_0\Delta H = 2$  T,  $|\Delta S_M|^{\max}$  es  $3.4 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  y  $3.8 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  para TbFeSi C2 AQ y TbFeSi C1 TT, respectivamente, y  $3.8 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  para DyFeSi C2 AQ. Como se observa al comparar para las muestras TbFeSi C2 AQ y tratada térmicamente, el incremento de  $|\Delta S_M|^{\max}$  no es significativo. Se obtienen valores inferiores respecto a Zhang y colaboradores [7] debido en parte a un menor cambio de magnetización, producto a su vez de que se obtiene menor textura parcial en las cintas.

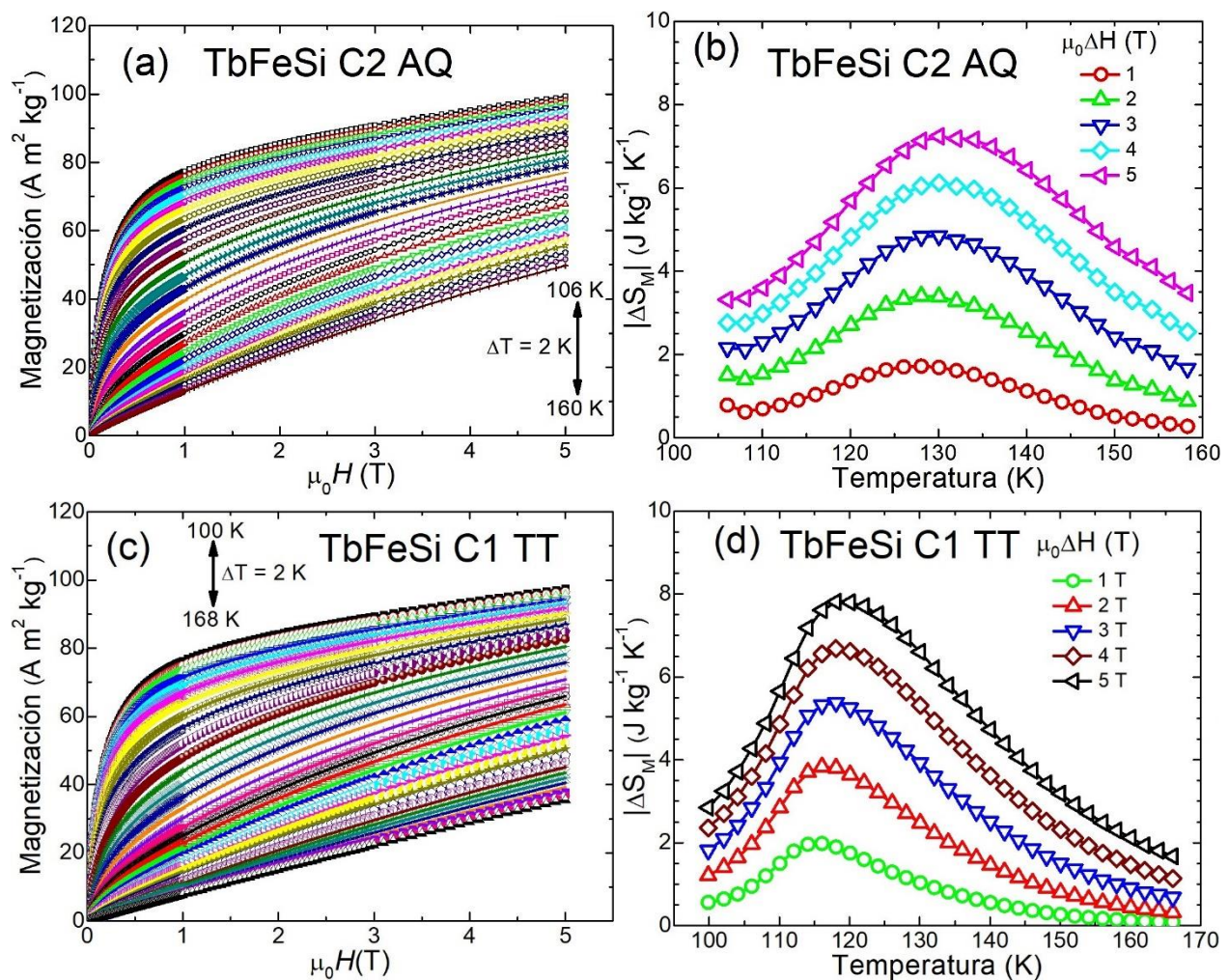


Figura 3.14. Isothermas de magnetización medidas hasta 5 T y curvas  $|\Delta S_M(T)|$  para: TbFeSi C2 AQ, [(a) y (b)], y TbFeSi C1 TT, [(c) y (d)].

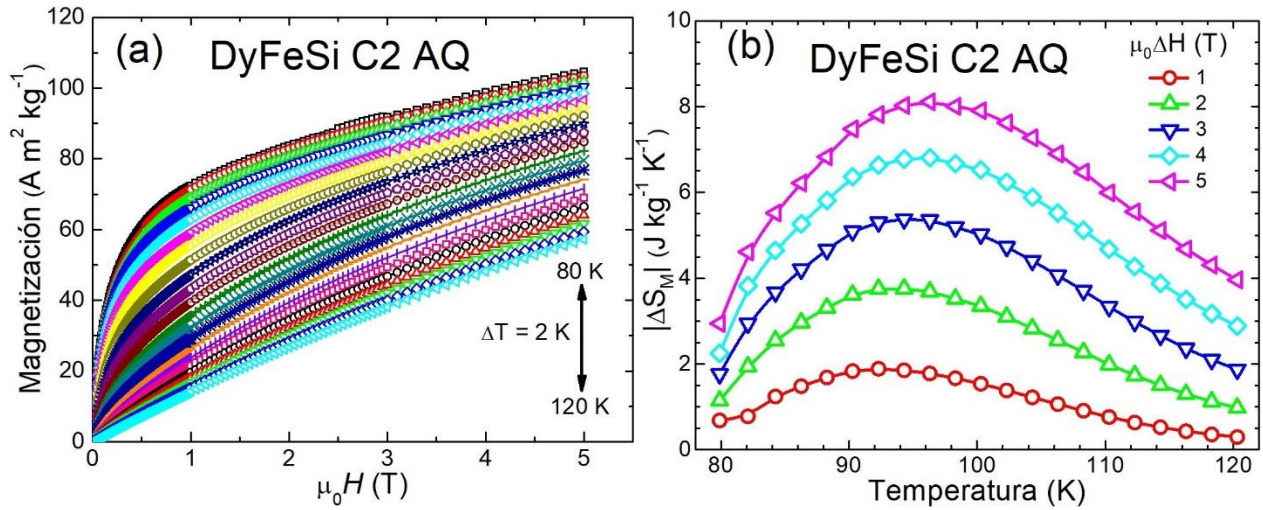


Figura 3.15. Isotermas de magnetización medidas hasta 5 T y curva  $|\Delta S_M(T)|$  para las cintas DyFeSi C2 AQ [(a) y (b)].

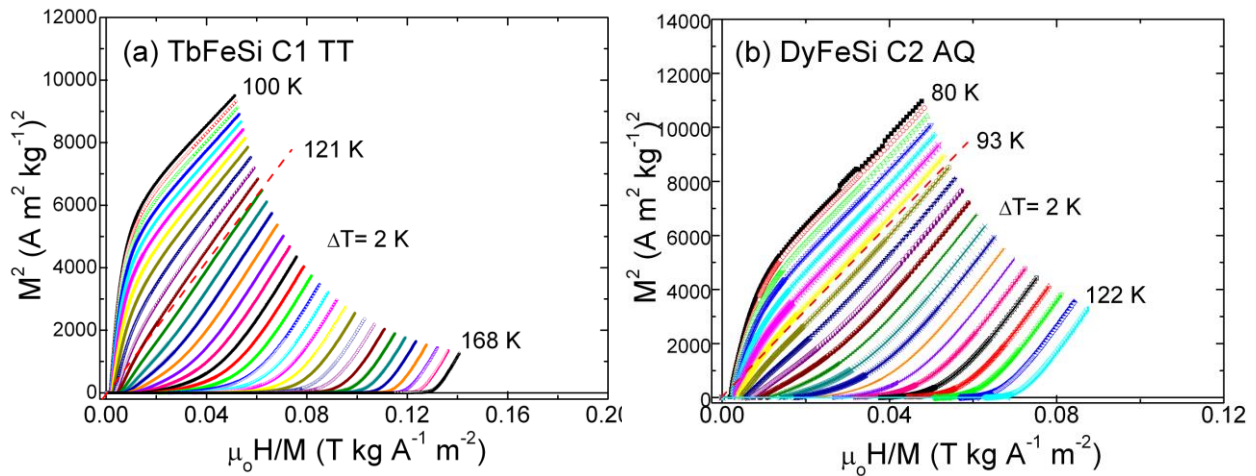
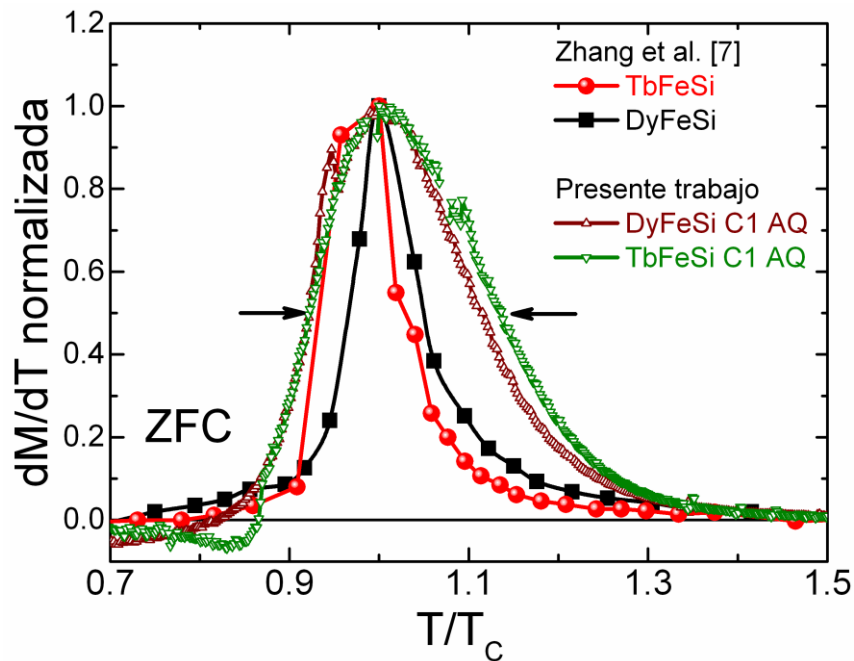


Fig. 3.16. Gráficos de Arrot para (a) TbFeSi C1 TT y (b) DyFeSi C2 AQ obtenidos de las isotermas de magnetización en un intervalo de temperatura cercano a sus respectivas  $T_c$ .

Los valores obtenidos de  $|\Delta S_M|^{\max}$  para ambos materiales son inferiores en un 54 % con respecto a lo reportado en la literatura para muestras en bulto tratadas térmicamente durante cinco semanas [7]. La Figura 3.17 compara las curvas  $dM/dT(T)$  medidas en régimen ZFC normalizadas a su valor máximo en función de  $T/T_c$  para las cintas de TbFeSi C1 AQ y DyFeSi C1 AQ con lo reportado por Zhang et al. para las muestras en bulto [7]. Con este fin, las curvas que reportan estos autores en la figura insertada de la



Fig. 1(a) de su trabajo fueron digitalizadas. El semiancho de las curvas, que en la figura se señala mediante dos flechas horizontales, para el bulto este es alrededor de un 55 % inferior con respecto a lo obtenido para las cintas. Esto permite explicar porqué, independientemente de que las cintas muestran una magnetización de saturación inferior, estas presentan una reducción y un incremento, respectivamente, en los valores de  $|\Delta S_M|^{\max}$  de  $\delta T_{FWHM}$  en comparación con lo reportado para las aleaciones en bulto (véase la [Tabla 3.3](#)). Es interesante notar que la reducción en  $|\Delta S_M|^{\max}$  y en el semiancho de las curvas  $dM/dT(T)^{50mT}$  es similar (~54 %). El hecho de que la transición del estado FM al PM sea más ancha en las cintas (esto es, se extienden en un intervalo de temperatura mayor), pudiera ser un indicativo de cierto desorden cristalo-químico en la estructura tipo CeFeSi dando lugar a una distribución de distancias interatómicas entre los átomos con momento magnético (en este caso, la tierra rara) y por lo tanto en las temperaturas de transición con el consecuente ensanchamiento de la curva  $\Delta S_M(T)$  y la reducción de  $|\Delta S_M|^{\max}$  [10, 11].



**Figura 3.17.** Curvas  $dM/dT(T)$  normalizadas a su valor máximo en función de  $T/T_c$  para las cintas AQ de  $TbFeSi$  y  $DyFeSi$  del lote C1 y las muestras en bulto reportadas en su trabajo por *Zhang et al.* [7]. Las flechas horizontales apuntan al semiancho de las curvas.

La Fig. 3.18 muestra que  $|\Delta S_M|^{\max}$  se incrementa linealmente con  $(\mu_0\Delta H)^{2/3}$ , lo cual es característico de materiales ferromagnéticos para los que la curva de magnetización espontánea con temperatura puede ser descrita mediante la aproximación de campo molecular medio [13,14]. Por lo tanto, este comportamiento es también resultado, y al mismo tiempo una confirmación, de que la transición magnética en estas aleaciones es de segundo orden.

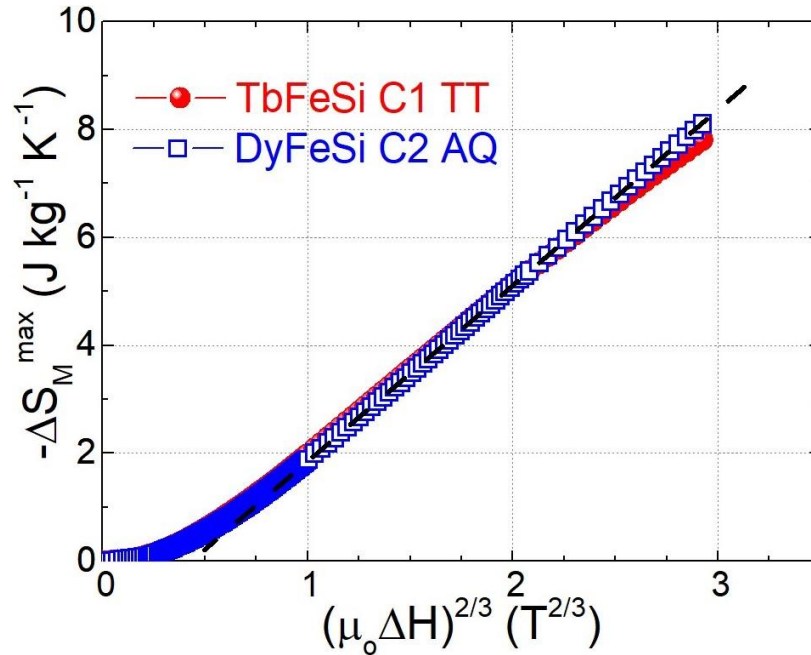


Fig. 3.18. Dependencia de  $|\Delta S_M|^{\max}$  respecto a  $(\mu_0\Delta H)^{2/3}$  para las cintas TbFeSi C1 TT y DyFeSi C2 AQ. Nótese el buen ajuste lineal que presentan ambas curvas.

En la Fig. 3.19(a) se muestran las curvas de RC en función de  $\mu_0\Delta H$  para las muestras TbFeSi C1 TT y DyFeSi C2 AQ. Como se observa, el comportamiento se ajusta a una línea recta; para  $\mu_0\Delta H = 5$  T se alcanzan valores de  $311 \text{ J kg}^{-1}$  para TbFeSi y de  $308 \text{ J kg}^{-1}$  para DyFeSi. Por otra parte, en la Fig. 3.19(b), se aprecian cómo se incrementan las temperaturas  $T_{\text{hot}}$  y  $T_{\text{cold}}$ , que definen el  $\delta T_{\text{FWHM}}$ , con el aumento de  $\mu_0\Delta H$ . Estas curvas caracterizan el ensanchamiento de la curva  $|\Delta S_M(T)|$  con el aumento de  $\mu_0\Delta H$ . Por ejemplo, para TbFeSi C1 TT, para  $\mu_0\Delta H = 2$  T,  $T_{\text{cold}} = 106$  K y  $T_{\text{hot}} = 135$  K ( $\delta T_{\text{FWHM}} = 29$  K), mientras que en el caso de DyFeSi C2 AQ a  $\mu_0\Delta H = 2$  T va de 82 K a 111 K ( $\delta T_{\text{FWHM}} = 29$  K). Los valores obtenidos de estas curvas, así como de  $|\Delta S_M|^{\max}$  se recogen en la Tabla 3.2.

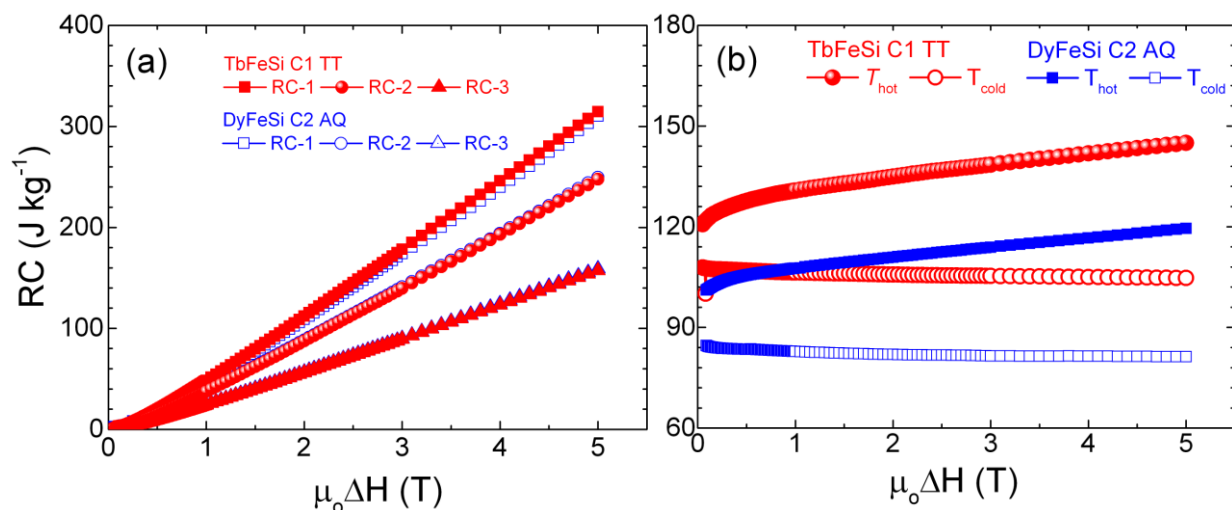


Fig. 3.19. RC-1, RC-2 y RC-3 en función de  $\mu_0\Delta H$  (a), y curvas de  $T_{hot}$  y  $T_{cold}$  versus  $\mu_0\Delta H$  (b) para las cintas TbFeSi C1 TT y DyFeSi C2 AQ.

Tabla 3.2. Valores de  $T_C$ ,  $|\Delta S_M|^{max}$ , RC-1, RC-2 y  $\delta T_{FWHM}$  para las cintas TbFeSi C1 TT, TbFeSi C2 AQ, y DyFeSi C2 AQ.

Aleación	Lote	$T_C$ (K)	$ \Delta S_M ^{max}$ (J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )		RC-1 (J kg <sup>-1</sup> )		RC-2 (J kg <sup>-1</sup> )		$\delta T_{FWHM}$ (K)	
			2 T	5 T	2 T	5 T	2 T	5 T	2 T	5 T
TbFeSi	C1 TT	109	3.8	7.8	113	315	88	248	29	40
	C2 AQ	125	3.4	7.2	120	332	95	243	35	42
DyFeSi	C2 AQ	89	3.8	8.1	109	310	89	250	29	38

En la Tabla 3.3 se presenta una comparación de valores obtenidos para propiedades magnéticas tales como  $M_S$  y  $\mu_0 H_C$  y magnetocalóricas como  $|\Delta S_M|^{max}$ , RC-1 y  $\delta T_{FWHM}$  a  $\mu_0\Delta H = 2$  T y 5 T, respecto a lo reportado por otros autores para varios compuestos intermetálicos binarios y ternarios basados elementos lantánidos con  $T_C$  cercana a la que presentan los compuestos RFeSi con R= Tb y Dy.

Los valores de RC-1 a  $\mu_0\Delta H = 5$  T que aparecen en la Tabla 3.3 para las cintas caracterizadas son comparables con los reportados en la literatura para aleaciones en bulto RFeSi (R = Tb, Dy), así como con otros sistemas binarios y ternarios con  $T_C$  cercana a la que presentan los compuestos estudiados como: GdFeSi (373 J kg<sup>-1</sup>), HoFeSi (309 J kg<sup>-1</sup>) y ErFeSi (365 J kg<sup>-1</sup>) [14]. Los valores de RC obtenidos para las cintas

indican que si bien las curvas  $|\Delta S_M(T)|$  presentan una  $|\Delta S_M|^{\max}$  menor, estas se extienden en un intervalo mayor de temperatura y, por consiguiente, el aumento de  $\delta T_{FWHM}$  compensa la reducción de  $|\Delta S_M|^{\max}$ .

**Tabla 3.3.** Comparación de los valores de  $T_C$ ,  $M_S$ ,  $\mu_0 H_C$ , y  $|\Delta S_M|^{\max}$ ,  $RC-1$  y  $\delta T_{FWHM}$  a  $\mu_0 \Delta H = 2$  T y 5 T, obtenidos para las cintas de RFeSi (R= Tb, Dy) estudiadas en este trabajo con lo reportado en la literatura para aleaciones en bulto y varios compuestos intermetálicos binarios y ternarios basados elementos de las tierras con  $T_C$  cercana.

Aleación	$T_C$ (K)	$M_S$ (A m <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup> )	$\mu_0 H_C$ (T)	$ \Delta S_M ^{\max}$ (J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )		$\delta T_{FWHM}$ (K)		RC-1 (J kg <sup>-1</sup> )	
		2 K	2 K	2 T	5 T	2 T	5 T	2 T	5 T
TbFeSi C1 AQ	122	115	1.66	—	—	—	—	—	—
TbFeSi C1 TT	109	118	1.67	3.8	7.8	29	40	113	315
TbFeSi C2 AQ	125	121	1.67	3.4	7.2	35	42	120	332
TbFeSi [6]	125	95 (4.2 K)	0.9 (4.2 K)	—	—	—	—	—	—
TbFeSi [7]	110	160 (10 K)	—	9.8	17.4	13	20	—	311
DyFeSi C1 AQ	93	140	0.85	—	—	—	—	—	—
DyFeSi C1 TT	89	140	0.85	—	—	—	—	—	—
DyFeSi C2 AQ	89	148	0.84	3.8	8.1	29	38	109	310
DyFeSi [6]	110	—	0.54 (4.2 K)	—	—	—	—	—	—
DyFeSi [7]	70	164 (40 K)	—	9.2	17.5	12	21	—	308
GdFeSi [6, 14, 15]	130	153 (5 K)	0.0 (4.2 K)	6.0	11.3	—	33	—	373
NdFeAl [16]	110	90 (4.2 K)	1.92 (4.2 K)	3.0	5.7	24	17	—	—
DyFeAl [17]	128	145 (70 K)	—	3.1	6.4	61	92	190	595
EuO [18, 19]	75	213 (5 K)	—	8.4	17.5	26	38	221	665
Ho <sub>5</sub> Si <sub>4</sub> [20, 21]	77	222 (4.2 K)	—	6.6	14.8	14	30	96	457
DyAl <sub>2</sub> [22]	64	—	—	2.0	4.0	25	42	50	168
Tb <sub>3</sub> Co [23]	82	225 (54 K)	—	8.5	18.0	36	41	306	738
HoGa [24]	69	238 (5 K)	—	8.8	17.1	16	26	149	455
Ho <sub>2</sub> In [25, 26]	85	212 (5 K)	—	3.6	11.2	30	32	108	360
HoCo <sub>2</sub> [27]	78	—	—	—	23.4	6	15	—	355

Teniendo en cuenta que uno de los propósitos del presente trabajo fue evaluar si estas aleaciones en forma de cinta obtenidas pueden potencialmente ser consideradas como precursores para el desarrollo de un compuesto magnetocalórico bifásico, y, dado que la diferencia en  $T_C$  obtenida para las cintas fue de  $\sim 30$  K (esto es, inferior a los 40 K reportado para las aleaciones en bulto [7]), nos dimos a la tarea de evaluar si a partir de las mismas se puede obtener una curva  $\Delta S_M(T)$  en forma de meseta. Considerando que la curva de variación de entropía magnética para un compuesto viene dada por  $\Delta S_M(T, \mu_0\Delta H, x)^{\text{comp}} = x \Delta S_M^A(T, \mu_0\Delta H) + (1-x) \Delta S_M^B(T, \mu_0\Delta H)$ , donde  $0.0 \leq x \leq 1.0$  [28, 30], se estimaron las curvas  $\Delta S_M(T, \mu_0\Delta H, x)^{\text{comp}}$  que se obtienen para  $\mu_0\Delta H = 2$  y 5 T a partir de las que se obtuvieron para las cintas TbFeSi C1 TT y DyFeSi C2 AQ. Las Figs. 3.20(a) y (b) muestran que las curvas  $\Delta S_M(T)^{\text{comp}}$  que se obtienen para  $\mu_0\Delta H = 2$  y 5 T, respectivamente, para  $x = 0.56, 0.60$  y  $0.61$ , permiten obtener una curva en forma de meseta entre las  $T_C$  de ambos compuestos. Por lo tanto, la forma de las curvas  $\Delta S_M(T)$  y la diferencia de  $T_C$  que muestran las cintas TbFeSi C1 TT y DyFeSi C2 AQ, permite obtener un compuesto magnetocalórico bifásico con una región plana de alrededor de 30 K. En la Tabla 3.4 se recogen las propiedades magnetocalóricas más relevantes del compuesto para  $x = 0.56$  y  $0.61$ . Para  $\mu_0\Delta H = 2$  T, se tiene que  $\delta T_{\text{FMHW}} \approx 50$  K,  $T_{\text{hot}} \approx 130$  K y  $T_{\text{cold}} \approx 82$  K. Nótese que  $T_{\text{cold}}$  es superior a la temperatura de licuefacción del  $\text{N}_2$  líquido, por lo tanto, este compuesto sólo podría ser utilizado para la licuefacción de gas natural.

El mejoramiento de las propiedades magnetocalóricas de las cintas estudiadas debe ser la continuación lógica del presente trabajo. Si se estudia con mayor profundidad cómo ajustar las variables de fabricación de las cintas, así como el efecto de los tratamientos térmicos y se consiguen valores de  $|\Delta S_M|^{\text{max}}$  similares a los reportados para muestras en bulto, no cabe duda que las cintas de estas aleaciones son excelentes precursores para la obtención de un compuesto bifásico por la técnica de sinterización por chispa y plasma cuyas propiedades magnetocalóricas lo convertirían en una sustancia de trabajo para su utilización en sistemas de refrigeración para la licuefacción de gas natural y nitrógeno líquido.



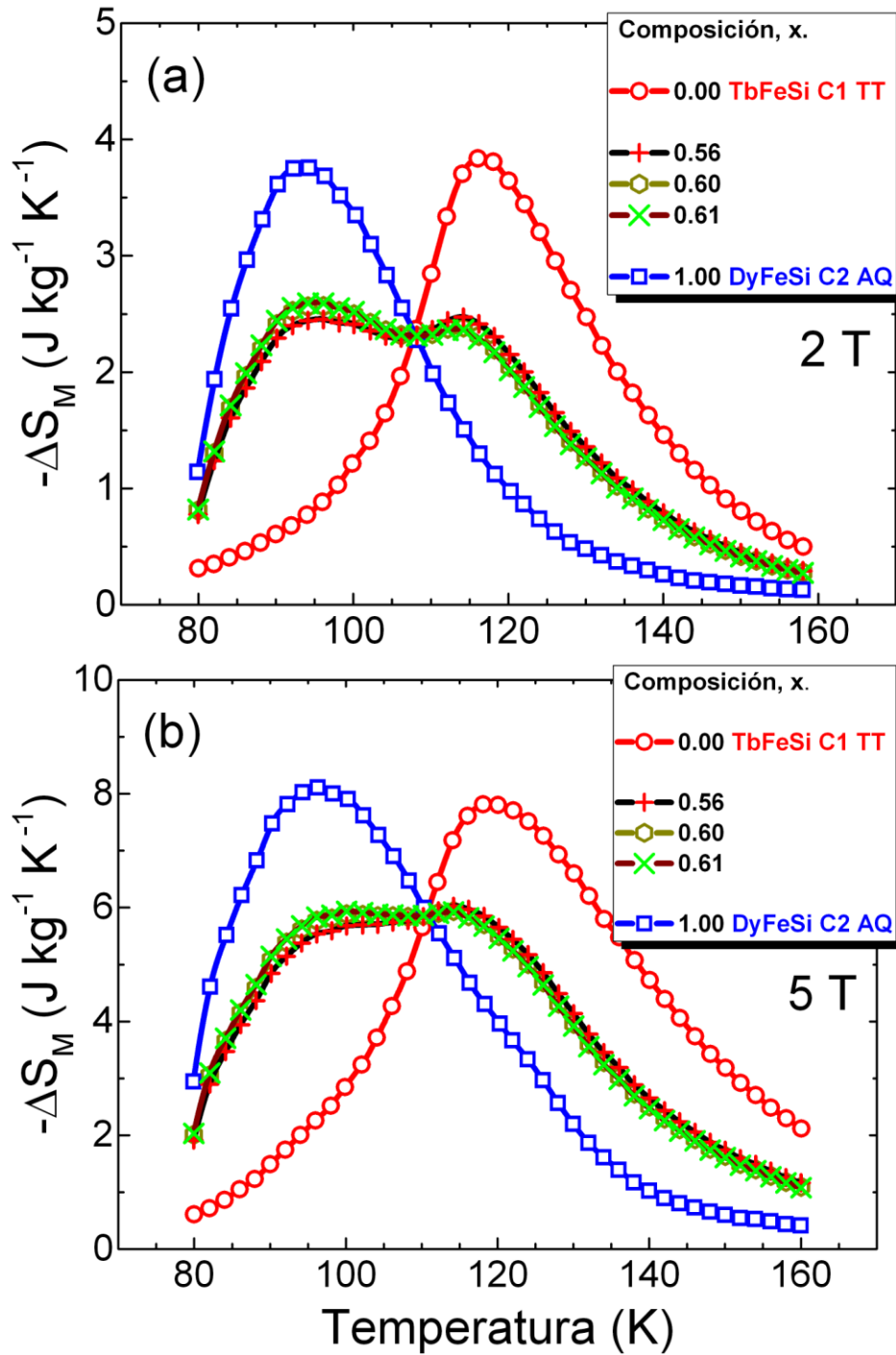


Fig. 3.20 Curvas  $\Delta S_M(T)$  para  $\mu_0 \Delta H = 2 \text{ T}$  (a) y  $5 \text{ T}$  (b) de las cintas TbFeSi C1 TT y DyFeSi C2 AQ y el compuesto que se obtiene a partir de ellas para  $x = 0.56, 0.60$  y  $0.61$ .

**Tabla 3.4.** Valores de  $|\Delta S_M|^{max}$ , RC-1, RC-2, RC-3,  $\delta T_{FWHM}$ ,  $T_{hot}$ ,  $T_{hot}^{RC-3}$ ,  $\delta T^{RC-3}$ ,  $T_{hot}^{RC-3}$ , y  $T_{hot}^{RC-3}$  Para  $\mu_0\Delta H= 2$  y  $5$  T para el compuesto bifásico obtenido a partir de las cintas TbFeSi C1 TT y DyFeSi C2 AQ con  $x = 0.56$  y  $0.61$  [ $\Delta S_M(T, \mu_0\Delta H, x)^{comp} = x \Delta S_M^{DyFeSi}(T, \mu_0\Delta H) + (1-x) \Delta S_M^{TbFeSi}(T, \mu_0\Delta H)$ ].

Composición	x			
	0.56		0.61	
$\mu_0\Delta H$ (T)	2	5	2	5
$ \Delta S_M ^{max}$ (Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	2.5	6.0	2.6	5.9
RC-1 (J kg <sup>-1</sup> )	123	330	123	323
RC-2 (J kg <sup>-1</sup> )	106	275	103	276
$\delta T_{FWHM}$ (K)	50	55	47	54
$T_{hot}$ (K)	132	137	129	136
$T_{cold}$ (K)	82	82	82	82
RC-3 (J kg <sup>-1</sup> )	60	178	69	178
$\delta T^{RC-3}$ (K)	37	43	37	42
$T_{hot}^{RC-3}$ (K)	123	130	122	128
$T_{cold}^{RC-3}$ (K)	86	87	85	86

## Bibliografía

- [1] Gasgnier M., Schiffmacher G., Caro P.E., Eyring L. (1986). The formation of rare earth oxides far from equilibrium. *J. Less-Common Met.* 116 31-42
- [2] Curzon A.E., Chlebek H.G. (1973). The observation of face centred cubic Gd, Tb, Dy, Ho, Er and Tm in the form of thin films and their oxidation. *J. Phys. F: Met. Phys.* 3 1-5
- [3] Köbler U., Zaker A.M., Hauck J. (1980). Exchange interactions in the rare-earth sesquioxides and in other rare-earth compounds. *J. Magn. Magn. Mater.* 15/18 315-316
- [4] Adachi G.Y., Kawahito T., Matsumoto H., Shiokawa J. (.1970) The reactions of lanthanide oxides and antimony oxides. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 681-686
- [5] Heiba Z.K., Bakr Mohamed M., Fuess H. (2012). XRD, IR, and Raman investigations of structural properties of Dy<sub>2-x</sub>Ho<sub>x</sub>O<sub>3</sub> prepared by sol gel procedure. *Cryst. Res. Technol.* 47 535-540

- [6] Welter, R., Venturini, G., & Malaman, B. (1992). Magnetic properties of RFeSi (R= La-Sm, Gd-Dy) from susceptibility measurements and neutron diffraction studies. *J. Alloys Compd.*, 189(1), 49-58.
- [7] Zhang, H., Sun, Y. J., Niu, E., Yang, L. H., Shen, J., Hu, F. X., and Shen, B. G. (2013). Large magnetocaloric effects of RFeSi (R= Tb and Dy) compounds for magnetic refrigeration in nitrogen and natural gas liquefaction. *Appl. Phys. Lett.*, 103(20), 202412.
- [8] Bodak, O. I., Gladyshevskii, E. I., & Kripyakevich, P. I. (1970). Crystal structure of CeFeSi and related compounds. *J. Struct. Chem.*, 11(2), 283-288.
- [9] Cullity, B. D., & Graham, C. D. (2011). Introduction to magnetic materials. John Wiley & Sons
- [10] Sokolovskiy, V. V., Buchelnikov, V. D., Zagrebin, M. A., Entel, P., Sahoo, S., & Ogura, M. (2012). First-principles investigation of chemical and structural disorder in magnetic  $Ni_2Mn_{1+x}Sn_{1-x}$  Heusler alloys. *Phys. Rev. B*, 86(13), 134418.
- [11] P. Alvarez-Alonso, J.L. Sánchez Llamazares, C.F. Sánchez-Valdés, G.J. Cuello, V. Franco, P. Gorria, J. A. Blanco. (2014) On the broadening of the magnetic entropy change due to Curie temperature distribution, *J. Appl. Phys.*, Vol. 115, 17A929.
- [12] Arrott, A. (1957). Criterion for ferromagnetism from observations of magnetic isotherms. *Phys. Rev.*, 108(6), 1394.
- [13] H. Oesterreicher, F.T. Parker. (1984). Magnetic cooling near Curie temperatures above 300 K, *J. Appl. Phys.* 55 4334
- [14] Hu, Z., and Bao-Gen, S. (2015). Magnetocaloric effects in RTX intermetallic compounds (R= Gd-Tm, T= Fe-Cu and Pd, X= Al and Si). *Chin. Phys. B*, 24(12), 127504.
- [15] Napoletano, M., Canepa, F., Manfrinetti, P., & Merlo, F. (2000). Magnetic properties and the magnetocaloric effect in the intermetallic compound GdFeSi. *J. Mater. Chem.*, 10(7), 1663-1665.
- [16] Si, L., Ding, J., Wang, L., Li, Y., Tan, H., & Yao, B. (2001). Hard magnetic properties and magnetocaloric effect in amorphous NdFeAl ribbons. *J. Alloys Compd.*, 316(1-2), 260-263.
- [17] Li, L., Huo, D., Qian, Z., & Nishimura, K. (2014). Study of the critical behaviour and magnetocaloric effect in DyFeAl. *Intermetallics*, 46, 231-235.
- [18] Chaturvedi, A., Stefanoski, S., Phan, M. H., Nolas, G. S., & Srikanth, H. (2011). Table-like magnetocaloric effect and enhanced refrigerant capacity in Eu<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub>-EuO composite materials. *Appl. Phys. Lett.*, 99(16), 162513.
- [19] Ahn, K., Pecharsky, A. O., Gschneidner Jr, K. A., & Pecharsky, V. K. (2005). Preparation, heat capacity, magnetic properties, and the magnetocaloric effect of EuO. *J. Appl. Phys.*, 97(6), 063901.
- [20] Singh, N. K., Paudyal, D., Pecharsky, V. K., & Gschneidner Jr, K. A. (2010). Magnetic and magnetothermodynamic properties of Ho<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>. *J. Appl. Phys.*, 107(9), 09A921.

- [21] Holtzberg, F., Gambino, R. J., & McGuire, T. R. (1967). New ferromagnetic 5: 4 compounds in the rare earth silicon and germanium systems. *J. Phys. Chem. Solids*, 28(11), 2283-2289.
- [22] Von Ranke, P. J., Pecharsky, V. K., & Gschneidner, K. A. (1998). Influence of the crystalline electrical field on the magnetocaloric effect of DyAl<sub>2</sub>, ErAl<sub>2</sub>, and DyNi<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 58(18), 12110.
- [23] Li, B., Du, J., Ren, W. J., Hu, W. J., Zhang, Q., Li, D., & Zhang, Z. D. (2008). Large reversible magnetocaloric effect in Tb<sub>3</sub>Co compound. *Appl. Phys. Lett.*, 92(24), 242504.
- [24] Chen, J., Shen, B. G., Dong, Q. Y., & Sun, J. R. (2010). Giant magnetocaloric effect in HoGa compound over a large temperature span. *Solid State Commun.*, 150(3-4), 157-159.
- [25] Zhang, Q., Cho, J. H., Li, B., Hu, W. J., & Zhang, Z. D. (2009). Magnetocaloric effect in Ho<sub>2</sub>In over a wide temperature range. *Appl. Phys. Lett.*, 94(18), 182501.
- [26] Bhattacharyya, A., Chatterjee, S., Giri, S., & Majumdar, S. (2009). Magnetotransport and magnetocaloric effect in Ho<sub>2</sub>In. *Eur. Phys. J. B*, 70(3), 347-351.
- [27] Tohei, T., & Wada, H. (2004). Change in the character of magnetocaloric effect with Ni substitution in Ho(Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)<sub>2</sub>. *J. Magn. Magn. Mater.*, 280(1), 101-107.
- [28] Llamazares, J. S., Zamora, J., Sánchez-Valdés, C. F., & Álvarez-Alonso, P. (2020). Design and fabrication of a cryogenic magnetocaloric composite by spark plasma sintering based on the RAl<sub>2</sub> laves phases (R= Ho, Er). *J. Alloys Compd.*, 154779.
- [29] Patcopoulos, S. C., Caballero-Flores, R., Franco, V., Blázquez, J. S., Conde, A., Knipling, K. E., & Willard, M. A. (2012). Enhancement of the magnetocaloric effect in composites: experimental validation. *Solid State Commun.*, 152(16), 1590-1594.
- [30] Zhang, Y., Yang, Y., Xu, X., Geng, S., Hou, L., Li, X., & Wilde, G. (2016). Excellent magnetocaloric properties in RE<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Cd (RE= Dy and Tm) compounds and its composite materials. *Sci. Rep.*, 6, 34192.

## CONCLUSIONES

En el presente trabajo se abordó, por primera vez, la síntesis de las aleaciones magnetocalóricas ternarias RFeSi, con R = Tb y Dy, en forma de cinta. Sus principales conclusiones son las siguientes:

1. Mediante la técnica de temple rotatorio es posible obtener cintas policristalinas de las aleaciones ternarias RFeSi con R = Tb y Dy, que recién solidificadas muestran como mayoritaria la fase tetragonal con estructura tipo CeFeSi, de grupo espacial  $P4/nmm$  (129), inherente en este tipo de compuestos intermetálicos. Sin embargo, todos los lotes de las muestras fabricadas muestran la formación de una fracción del 4-6 % vol. de  $R_2O_3$  (R = Tb y Dy); por su parte, los análisis por EDS indicaron una deficiencia en el contenido de tierra rara de alrededor de 2 % atómico. Teniendo en cuenta el alto potencial de oxidación de Tb y Dy, es necesario tener un control más estricto de la atmósfera durante el proceso de fabricación de las cintas. La eliminación del óxido y la obtención de la estequiometría 1:1:1 debe conducir a un aumento la magnetización de saturación  $M_s$  con el consecuente mejoramiento en las propiedades magnetocalóricas.

2. Las cintas policristalinas recién solidificadas mostraron tendencia a la formación de granos alargados con su eje mayor orientado según el gradiente de temperatura, esto es perpendicularmente al plano de las cintas. Sin embargo, dicha orientación preferencial o textura es parcial, lo que sugiere estudiar el efecto de los distintos parámetros de síntesis con el propósito de obtener en las cintas una microestructura con mayor proporción de granos con textura columnar.

3. La  $M_s$  de las aleaciones del presente trabajo muestra valores intermedios respecto a los reportes de otros autores para aleaciones en bulto, lo cual se debe principalmente a la presencia de óxido como fase minoritaria. Por su parte, las  $T_C$  obtenidas poseen valores intermedios respecto a reportes para muestras en bulto (89-109 K y 125 K para cintas de TbFeS y DyFeSi, contra 70 K y 110 K reportado por *Zhang y colaboradores*<sup>3</sup>), no obstante, estas se encuentran en un intervalo de temperaturas adecuado para diseñar un compósito magnetocalórico bifásico.

4. Con el tratamiento térmico a 1373 K (1100 °C) durante 24 h las cintas mostraron una mejora moderada tanto en el carácter columnar de su microestructura como en las propiedades magnetocalóricas. Sin embargo, el hecho que dichas mejoras sean moderadas es indicativo de que no se consiguió activar de manera notable la difusión atómica y por tanto el crecimiento cristalino fue pobre (limitado), es decir, el proceso de difusión es muy lento en la temperatura que se utilizó en el presente trabajo.

5. La variación de entropía magnética máxima  $|\Delta S_M|^{max}$  alcanzó valores  $\sim 54\%$  inferiores a los reportados para aleaciones en bulto, lo que se explica, sobretodo, porque la transición FM-PM para las cintas es más ancha, lo que quedó evidenciado en la comparación de las curvas  $dM/dT(T)^{50mT}$  con las reportadas para las muestras en bulto. El hecho de que las cintas muestren una transición magnética menos abrupta puede ser en principio atribuido a la existencia de cierto desorden cristalino lo cual es consistente con el método de fabricación empleado. Por otro lado, las isothermas de magnetización indican que la saturación se alcanza a campos más altos que los reportados por *Zhang y colaboradores*<sup>3</sup> lo que influye también en que se alcancen menores valores de  $|\Delta S_M|^{max}$  para un valor dado de  $\mu_0\Delta H$ . Sin embargo, es importante notar que, tal y como reportan *Zhang y colaboradores*<sup>3</sup>, los valores de  $|\Delta S_M|^{max}$  para ambos compuestos son similares entre sí. Por último, los valores de capacidad de refrigeración, tomando como referencia *RC-1*, para  $\mu_0\Delta H = 5\text{ T}$  ( $2\text{ T}$ ) fueron de 332 (120)  $\text{Jkg}^{-1}$  para TbFeSi y 310 (109)  $\text{Jkg}^{-1}$  para DyFeSi. Estos son comparables e incluso ligeramente superiores a los reportados para aleaciones policristalinas en forma de bulto.

6. Los valores de  $T_C$  y  $|\Delta S_M|^{max}$  que presentaron las cintas de las aleaciones RFeSi con  $R = \text{Tb}$  y  $\text{Dy}$ , permite que puedan ser considerados como materiales precursores para la fabricación de un compuesto magnetocalórico bifásico, cuya curva  $\Delta S_M(T)$  en forma de meseta fue de hecho modelada, que puede operar a temperaturas de licuefacción del gas natural en sistemas de refrigeración magnética.

---

<sup>3</sup> Zhang, H., Sun, Y. J., Niu, E., Yang, L. H., Shen, J., Hu, F. X., and Shen, B. G. (2013). Large magnetocaloric effects of RFeSi (R= Tb and Dy) compounds for magnetic refrigeration in nitrogen and natural gas liquefaction. *Appl. Phys. Lett.*, 103(20), 202412

## **Perspectivas del trabajo desarrollado**

- Con el fin de obtener propiedades magnetocalóricas similares a las reportadas para el material en bulto, se requiere que la transición magnética de las cintas sea más abrupta (esto es, que se dé en un menor intervalo de temperatura).
- Con el fin de mitigar la presencia de óxidos  $R_2O_3$  ( $R = Tb, Dy$ ), se requiere un mejor control de atmósfera; para el mismo propósito se propone la fundición de la tierra rara antes de preparar el lingote que se utilizará como precursor para hacer las cintas
- Estudiar el efecto de tratamientos térmicos que mejoren sustancialmente el orden cristalino-químico y por ende las propiedades magnéticas y magnetocalóricas de las cintas.