

**Estudio termo-magnético  
de materiales con efecto  
magnetocalórico gigante**

**Leticia Tocado Martínez**



---

Estudio termo-magnético de materiales  
con efecto magnetocalórico gigante

---

**Colección de Estudios de Física**  
**Vol. 73**

*Esta colección recoge las tesis presentadas en el Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Zaragoza desde su constitución en 1987.*

Colección de Estudios de Física

Vol. 73

Estudio termo-magnético de  
materiales con efecto  
magnetocalórico gigante

Leticia Tocado Martínez



Prensas Universitarias de Zaragoza

## FICHA CATALOGRÁFICA

TOCADO MARTÍNEZ, Leticia

Estudio termo-magnético de materiales con efecto magnetocalórico gigante /  
Leticia Tocado Martínez. — Zaragoza : Prensas Universitarias de Zaragoza, 2008  
XVI, 259 p. ; 24 cm. —(Colección de Estudios de Física ; 73)

Tesis-Universidad de Zaragoza

ISBN 978-84-7733-990-8

1. Materia condensada—Propiedades magnéticas—Tesis doctorales. I.  
Universidad de Zaragoza. II. Título. III. Serie: Colección de Estudios de Física  
(Prensas Universitarias de Zaragoza) ; 73

538.955(043.2)

No está permitida la reproducción total o parcial de este libro, ni su tratamiento informático, ni la transmisión de ninguna forma o por cualquier medio, ya sea electrónico, mecánico, por fotocopia, por registro u otros métodos, ni su préstamo, alquiler o cualquier forma de cesión de uso del ejemplar, sin el permiso previo y por escrito de los titulares del Copyright.

© Leticia Tocado Martínez

© De la presente edición, Prensas Universitarias de Zaragoza  
1.ª edición, 2008

Prensas Universitarias de Zaragoza. Edificio de Ciencias Geológicas, c/ Pedro Cerbuna, 12,  
50009 Zaragoza, España. Tel.: 976 761 330. Fax: 976 761 063  
puz@unizar.es <http://puz.unizar.es>

Impreso en España

Imprime: Servicio de Publicaciones. Universidad de Zaragoza

D.L.: Z-738/2008

*Dedicada a mis padres,  
mi hermano  
y Javier*





# Índice

<b>Prólogo</b>	<b>XIII</b>
<b>1. Efecto magnetocalórico y capacidad calorífica</b>	<b>1</b>
1.1. Termodinámica de un sistema magnético . . . . .	1
1.2. Efecto magnetocalórico . . . . .	5
1.2.1. Determinación de las medidas de capacidad calorífica . . . . .	7
1.2.2. Determinación a partir de medidas de imanación . . . . .	8
1.2.3. Determinación directa en campos pulsados . . . . .	21
1.2.4. Determinación directa en un equipo DSC . . . . .	21
1.2.5. Determinación directa en una celda Peltier . . . . .	22
1.3. Refrigeración magnética . . . . .	22
1.4. Capacidad calorífica . . . . .	26
1.4.1. Contribución de la red . . . . .	26
1.4.2. Contribución electrónica . . . . .	28
1.4.3. Análisis de la capacidad calorífica . . . . .	28
1.4.4. Entalpía y entropía de la transición . . . . .	29
<b>2. Técnicas experimentales</b>	<b>33</b>
2.1. Difracción de Rayos X . . . . .	33
2.2. Microscopia electrónica de barrido . . . . .	33
2.3. Medidas magnéticas . . . . .	34
2.4. Calorimetría de relajación . . . . .	35
2.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) . . . . .	37
2.6. Calorimetría adiabática con campo magnético . . . . .	38
2.6.1. Descripción de la instalación . . . . .	38
2.6.2. Técnicas experimentales . . . . .	42
2.6.3. Calibración de la instalación . . . . .	48
<b>3. Determinación experimental de los parámetros de efecto magnetocalórico</b>	<b>61</b>
3.1. Técnicas experimentales . . . . .	62
3.1.1. Variación adiabática de temperatura . . . . .	62

3.1.2.	Ciclos adiabáticos de campo magnético . . . . .	72
3.1.3.	Variación isoterma de entropía . . . . .	74
3.2.	Calibración con campo magnético . . . . .	79
3.2.1.	Calibración de la termometría en campo magnético . . . . .	79
3.2.2.	Corrientes de Foucault . . . . .	87
3.2.3.	Valor del campo magnético suministrado por la bobina . . . . .	90
3.3.	Conclusiones . . . . .	92
<b>4.</b>	<b>Serie <math>Tb_5(Si_xGe_{1-x})_4</math></b>	<b>95</b>
4.1.	Introducción . . . . .	95
4.2.	Resultados experimentales . . . . .	99
4.2.1.	$Tb_5Si_4$ . . . . .	99
4.2.2.	$Tb_5Si_2Ge_2$ . . . . .	101
4.2.3.	$Tb_5Ge_4$ . . . . .	104
4.3.	Conclusiones . . . . .	111
<b>5.</b>	<b>MnAs y serie <math>MnAs_{1-x}Sb_x</math></b>	<b>113</b>
5.1.	Introducción . . . . .	113
5.2.	Resultados experimentales . . . . .	115
5.2.1.	MnAs . . . . .	118
5.2.2.	$MnAs_{0.9}Sb_{0.1}$ . . . . .	137
5.2.3.	$Mn_{1.03}As_{0.7}Sb_{0.3}$ . . . . .	146
5.2.4.	$Mn_{1.04}As_{0.6}Sb_{0.4}$ . . . . .	154
5.3.	Análisis de capacidad calorífica . . . . .	165
5.4.	Modelo teórico . . . . .	168
5.4.1.	Modelo de Bean y Rodbell . . . . .	168
5.4.2.	Modelo de Pytlik y Zieba . . . . .	174
5.5.	Conclusiones . . . . .	182
<b>6.</b>	<b>Efecto magnetocalórico inverso</b>	<b>185</b>
<b>I</b>	<b>Efecto magnetocalórico en <math>Mn_3GaC</math></b>	<b>187</b>
6.1.	Introducción . . . . .	189
6.2.	Resultados experimentales . . . . .	192
6.3.	Conclusiones . . . . .	197
<b>II</b>	<b>Serie <math>Mn_{2-x}Co_xSb</math></b>	<b>199</b>
6.4.	Introducción . . . . .	201
6.5.	Resultados experimentales . . . . .	204
6.6.	Conclusiones . . . . .	214

---

<b>III Serie <math>\text{MnCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y</math></b>	<b>215</b>
6.7. Introducción . . . . .	217
6.8. Resultados experimentales . . . . .	218
6.8.1. $\text{Mn}_{1.01}\text{CoSi}_{0.86}\text{Ge}_{0.06}$ . . . . .	219
6.8.2. $\text{MnCoNi}_{0.05}\text{Si}_{0.97}$ . . . . .	221
6.9. Conclusiones . . . . .	223
<b>7. Conclusiones</b>	<b>237</b>



# Prólogo

El efecto magnetocalórico es la respuesta térmica de un material magnético a la aplicación de un campo magnético externo, que fue descubierto por Warburg [1] en el hierro en 1881. En un material ferromagnético justo por encima de su temperatura de transición los momentos magnéticos se encuentran desordenados por la energía de agitación térmica. Si se aplica un campo magnético a temperaturas cercanas a su temperatura de Curie los momentos magnéticos del material se ordenarán paralelamente al campo externo, disminuyendo la entropía magnética del material. Si el proceso es isotermo el cambio de entropía es debido a la variación de la entropía magnética, mientras que si el proceso se realiza en condiciones adiabáticas, entonces la entropía de red y electrónica aumentarán para conservar la entropía total constante. El aumento de estas entropías implica un aumento adiabático de la temperatura del sistema. El efecto magnetocalórico está caracterizado por estas dos magnitudes: la variación isoterma de entropía,  $\Delta S_T$  y la variación adiabática de temperatura,  $\Delta T_S$ .

La refrigeración magnética basada en el efecto magnetocalórico ha cobrado importancia en los últimos años como tecnología alternativa a los sistemas tradicionales de refrigeración. Estos sistemas se basan en ciclos de compresión y expansión de un gas, los compuestos clorofluorocarbonados (CFCs), que se están eliminando gradualmente en virtud de las disposiciones del Protocolo de Montreal de 1987 [2], por ser destructores de la capa de ozono. De esta forma, están siendo sustituidos por los compuestos perfluorocarbonados (PFCs) y los hidrofluorocarbonados (HFCs). Sin embargo, el protocolo de Kyoto establece para los países firmantes restricciones de emisión de gases de efecto invernadero, tales como el dióxido de carbono, el metano, el óxido nitroso, los PCFs y los HFCs. En un refrigerador magnético, además de la ausencia de estos gases contaminantes, su otra gran ventaja es que su eficiencia puede alcanzar un 60 % de la de un ciclo teórico de Carnot, mientras que el mejor sistema convencional que trabaje por compresión raramente pasa del 40 %.

El primer gran avance ocurrió a finales de los años 20 cuando Debye [3]

y Giauque [4] propusieron un método de refrigeración magnética por desimanación adiabática para conseguir temperaturas inferiores a 1 K. El método fue comprobado experimentalmente con éxito en 1933 por Giauque y MacDougall [5], cuando alcanzaron 0.25 K. Desde los años 30 la refrigeración magnética ha sido una técnica estándar en física de bajas temperaturas. En 1976, Brown [6] diseñó el primer refrigerador magnético a temperatura ambiente que trabajaba con metal gadolinio.

El estudio de la refrigeración magnética experimentó un gran impulso en 1997 con dos grandes contribuciones. La primera fue cuando Zimm et al.[7] (American Astronautics Technology Center) desarrollaron un refrigerador magnético basado en el concepto de regenerador magnético activo que trabajaba a temperatura ambiente, con campo magnético entre 1.5 T y 5 T suministrado por un imán superconductor. El material de trabajo era gadolinio, que presenta una transición de fase magnética a 293 K. La eficiencia de este refrigerador a 5 T era del 60 % del ciclo de Carnot. La segunda contribución clave fue el descubrimiento del efecto magnetocalórico gigante en el compuesto  $Gd_5Si_2Ge_2$  [8]. En este material el ordenamiento magnético está acompañado de una transición estructural de primer orden, que también es inducida por la variación de un campo externo. A la variación de entropía magnética se añade la debida a la entropía de red y electrónica, incrementándose su efecto magnetocalórico. El primer refrigerador magnético a temperatura ambiente con imán permanente fue diseñado y construido en 2001 por la American Astronautic Corporation en colaboración con Ames Laboratory [9].

Desde el descubrimiento en 1997 del efecto magnetocalórico en  $Gd_5Si_2Ge_2$ , se han estudiado otros compuestos alternativos, en particular buscando los que tengan efecto magnetocalórico gigante y no se basen en gadolinio u otras tierras raras, que no siempre son baratas ni susceptibles de obtener en grandes cantidades. En todo caso, es altamente deseable trabajar con materiales intermetálicos de composición variable y, cuyas propiedades, especialmente la temperatura de transición, dependan de la composición. Tegus y colaboradores descubrieron que el sistema  $MnFeP_{1-x}As_x$  presentaba efecto magnetocalórico gigante [10], en particular el compuesto  $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ , con temperatura de Curie 300 K, siendo competitivo con el  $Gd_5Si_2Ge_2$ . Además de compuestos interesantes para su aplicación a temperatura ambiente también se están investigando materiales con efecto magnetocalórico gigante en otros rangos de temperaturas [11].

Las dos magnitudes que caracterizan el efecto magnetocalórico,  $\Delta S_T$  y  $\Delta T_S$ , se determinan a partir de métodos indirectos y directos. En los métodos indirectos los parámetros magnetocalóricos son determinados a partir de datos de imanación y capacidad calorífica, mientras que en los métodos directos el

material se somete a la variación del campo magnético y se mide la variación de temperatura o el calor suministrado (Capítulo 1).

Las medidas directas son especialmente importantes para evitar errores derivados de la determinación indirecta y de las medidas directas en campos pulsados. En la presente tesis doctoral se ha modificado una instalación de calorimetría adiabática [12] para medir directamente la variación adiabática de temperatura,  $\Delta T_S$ , y la variación isoterma de entropía,  $\Delta S_T$ , al variar cuasiestáticamente un campo magnético externo (36 mT/s) (Capítulo 3). Esta instalación mide desde 4.2 K hasta 350 K con campo magnético suministrado por una bobina superconductora que alcanza hasta 6 T. Se ha realizado la calibración de la termometría y se midieron dos compuestos estándar en calorimetría, cobre libre de oxígeno y alta conductividad, y zafiro sintético (capítulo 2). Para realizar de manera precisa la medida directa de los parámetros magnetocalóricos ha sido necesario realizar la calibración de la termometría en campo magnético, y estudiar el efecto de las corrientes de Foucault a baja temperatura (Capítulo 3). Los parámetros magnetocalóricos se midieron en el metal gadolinio para comparar con los resultados de la literatura [13, 14].

Las técnicas complementarias que se han empleado en la caracterización de los compuestos estudiados se describen en el capítulo 2: la difracción de rayos X en polvo, la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y la calorimetría por relajación, las medidas magnéticas en magnetómetros MPMS (Magnetic Property Measurement System) y PPMS (Physical Property Measurement System) y la microscopía electrónica de barrido (SEM)

La estrecha relación entre la cristalografía y el magnetismo en las aleaciones de la familia  $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$  las hace un sistema único presentando transiciones que pueden ser inducidas por un campo magnético externo, lo que lleva a observar en ellas una fuerte magnetoelasticidad y efectos magnetorresistivos gigantes [8, 15, 16, 17, 18, 19]. El diagrama de fases magnéticas y cristalográficas en función de la composición fue determinado en la serie  $\text{Tb}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$  por Ritter et al. [20] a partir del estudio de los resultados de los experimentos de difracción de neutrones y de medidas macroscópicas de susceptibilidad [18, 21]. Nos hemos centrado en el capítulo 4 en la determinación directa de  $\Delta T_S$  y en el estudio de las propiedades térmicas y magnéticas de las composiciones con  $x = 0, 0.5$  y 1.

El sistema de compuestos  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  con  $0 \leq x \leq 0.4$  presenta efecto magnetocalórico gigante cerca de temperatura ambiente [22, 23], siendo competitivos con el  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ . En el capítulo 5 se han estudiado tres composiciones de este sistema y el compuesto  $\text{MnAs}$ , además de comparar los resultados experimentales con modelos teóricos.

En el capítulo 6 se estudian compuestos que poseen una transición de fase

antiferromagnética a ferromagnética o ferrimagnética, y que presentan efecto magnetocalórico inverso en diferentes regiones de temperatura. Al ser una transición magnética de orden-orden la entropía magnética es muy pequeña y el calor latente de la transición es debido al cambio de estructura electrónica en la transición de fase y al cambio en el volumen de la celda de la red cristalina. Por tanto, el efecto magnetocalórico no depende linealmente del campo magnético como sucede en un ferromagnético, lo que les hace interesantes para su aplicación en refrigeración magnética.

En la primera parte, se estudia el compuesto  $Mn_3GaC$  que al aumentar su temperatura presenta una transición de fase de primer orden de antiferromagnético a ferromagnético a  $T_t = 165$  K; y una segunda transición de segundo orden de ferromagnético a paramagnético a  $T_C = 248$  K [24]. La transición de primer orden está acompañada de una gran discontinuidad en el parámetro de red  $a$  [25]. Este compuesto es interesante para aplicaciones tecnológicas, ya que cualquier valor de campo por encima del umbral produce el incremento total de entropía, que es del mismo orden que en el  $Tb_5Si_2Ge_2$ .

El compuesto  $Mn_{1.66}Co_{0.34}Sb$  de la serie de compuestos  $Mn_{2-x}M_xSb_{1-y}A_y$ , donde  $M = Cr, Fe, Co, V, Ti$  y  $A = As, Ge, In, Sn$ , presenta transición de inversión de canje antiferro-ferrimagnético, con características similares al  $Mn_3GaC$ , pero a temperaturas de transición cercanas a temperatura ambiente [26]. La única familia de la serie de la que existen hasta la fecha medidas calorimétricas corresponde al  $Mn_{2-x}Cr_xSb$  [27], que posee una variación isoterma de entropía igual a  $5.9$  J/kg·K para  $x = 0.10$ . Todo ello les hace interesantes para ser estudiados en la presente tesis.

Por último, se han estudiado dos compuestos derivados del  $MnCoSi$  por sustitución parcial del Si por Ge, y del Co por Ni. El compuesto  $MnCoSi$  presenta estructura ortorrómbica tipo  $Co_2P$  del grupo espacial  $Pnma$  a temperatura ambiente. Tiene una estructura antiferromagnética (AF) helicoidal tipo  $MnP$  ordenándose a ferromagnético (F) a  $T_t = 360$  K. Al aumentar la temperatura presenta una transición de segundo orden a paramagnético,  $T_C = 390$  K, y a más alta temperatura tiene una transición de fase de primer orden a estructura hexagonal tipo  $Ni_2In$  a  $T_{t1} = 1190$  K [28]. La sustitución parcial disminuye la temperatura de transición de inversión de canje [28, 29], lo que permite tener diferentes temperaturas de trabajo dependiendo de la composición. La aplicación de un campo magnético bajo induce la transición a temperaturas inferiores  $T_t$ , en un amplio rango de temperaturas que es el motivo de interés de su estudio.

Finalmente, se presentan las conclusiones más importantes de la memoria en el capítulo 7.

Zaragoza, 22 de Octubre de 2007



# Capítulo 1

## Efecto magnetocalórico y capacidad calorífica

En el presente capítulo se hace una introducción a la termodinámica y determinación del efecto magnetocalórico. Entre los métodos de determinación del efecto magnetocalórico se encuentran las técnicas directas e indirectas. La determinación indirecta se hace a partir de datos experimentales de capacidad calorífica (sección 1.2.1) o de imanación (sección 1.2.2). En las secciones 1.2.3, 1.2.4 y 1.2.5 se describen tres técnicas de determinación directa de la literatura.

La refrigeración magnética, que se basa en el efecto magnetocalórico, es una tecnología emergente ya que es una técnica eficiente energéticamente y respetuosa con el medio ambiente (sección 1.3).

Por último, se define la capacidad calorífica de un sólido y se resumen las diferentes contribuciones a la capacidad calorífica, además de analizar la entalpía y entropía de la transición cuando ésta es de primer orden (sección 1.4).

### 1.1. Termodinámica de un sistema magnético

En la descripción del efecto magnetocalórico de un sistema magnético, las funciones termodinámicas que se emplean son: la energía interna,  $U$ , la entalpía,  $H$ , la energía libre de Helmholtz,  $F$ , y la energía libre de Gibbs,  $G$ .

La energía interna de un sistema magnético es función de la entropía, el volumen, la imanación y el número de moles:

$$U = U(S, M, V, N) \tag{1.1}$$

Las ecuaciones de estado nos dan los parámetros intensivos: la temperatura,

$T$ , el campo magnético externo,  $B$ , la presión,  $p$ , y el potencial electroquímico,  $\mu$ .

$$T(S, M, V, N) = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{M, V, N} \quad (1.2a)$$

$$B(S, M, V, N) = \left( \frac{\partial U}{\partial M} \right)_{S, V, N} \quad (1.2b)$$

$$-p(S, M, V, N) = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, M, N} \quad (1.2c)$$

$$\mu(S, M, V, N) = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, M, V} \quad (1.2d)$$

Consideramos el caso de un sistema en el que el número de moles es constante, y por tanto  $N$  será omitido en adelante, siempre y cuando no sea necesario indicarlo.

La ecuación diferencial de la energía es:

$$dU = TdS - pdV + BdM \quad (1.3)$$

La entalpía es la transformada parcial de Legendre de la energía en la que el volumen y la imanación se sustituyen por la presión y el campo magnético externo respectivamente, como variables independientes. En un sistema magnético la entalpía es función de la entropía, la presión, el campo magnético y el número de moles (constante).

$$H = U + pV - MB \quad (1.4)$$

La ecuación diferencial de la entalpía es:

$$dH = TdS + Vdp - MdB \quad (1.5)$$

La entalpía es mínima en un sistema magnético en equilibrio a entropía, presión y campo magnético constantes. Las ecuaciones de estado son:

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

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

$$V(S, B, p) = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, B} \quad (1.6c)$$

Para un sistema magnético a presión y campo magnético constantes se tiene:

$$dH = dQ \quad (1.7)$$

Esta relación quiere decir que el calor suministrado a un sistema magnético a presión y campo magnético constantes produce un aumento en la entalpía del sistema magnético.

La energía libre de Helmholtz de un sistema magnético es función de la temperatura, el volumen y el campo magnético, y se define como:

$$F = U - TS - MB \quad (1.8)$$

La ecuación diferencial de la energía libre de Helmholtz es:

$$dF = -SdT - pdV - MdB \quad (1.9)$$

La energía libre de Helmholtz es mínima para un sistema en equilibrio a temperatura, volumen y campo magnético externo constantes. Las ecuaciones de estado son:

$$S(T, B, V) = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,B} \quad (1.10a)$$

$$M(T, B, V) = - \left( \frac{\partial F}{\partial B} \right)_{T,V} \quad (1.10b)$$

$$-p(T, B, V) = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,B} \quad (1.10c)$$

La energía libre de Gibbs es función de la temperatura, la presión y el campo magnético:

$$G = U - TS + pV - MB \quad (1.11)$$

y su ecuación diferencial es:

$$dG = -SdT + Vdp - MdB \quad (1.12)$$

La energía libre de Gibbs es mínima para un sistema a temperatura, presión y campo magnético externo constantes. Las ecuaciones de estado son:

$$S(T, B, p) = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,B} \quad (1.13a)$$

$$M(T, B, p) = - \left( \frac{\partial G}{\partial B} \right)_{T,p} \quad (1.13b)$$

$$V(T, B, p) = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,B} \quad (1.13c)$$

Las relaciones de Maxwell de un sistema se obtienen de las derivadas parciales cruzadas del potencial termodinámico. En un sistema magnético

descrito con la energía libre de Gibbs,  $G$ , las derivadas parciales cruzadas son:  $\partial^2 G / \partial T \partial B = \partial^2 G / \partial B \partial T$ ,  $\partial^2 G / \partial p \partial T = \partial^2 G / \partial T \partial p$ , y  $\partial^2 G / \partial p \partial B = \partial^2 G / \partial B \partial p$ . La igualdad de las derivadas parciales cruzadas existe si la función termodinámica es continua y derivable, y además la segunda derivada parcial existe y es continua. A partir de ellas se obtienen las ecuaciones de Maxwell, respectivamente:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial B} \right)_{T,p} = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,B} \quad (1.14)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,B} = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,B} \quad (1.15)$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial B} \right)_{T,p} = - \left( \frac{\partial M}{\partial p} \right)_{T,B} \quad (1.16)$$

La capacidad calorífica a presión y volumen constantes viene definida por las segundas derivadas del potencial termodinámico:

$$C_{p,B} = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,B} = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{p,B} \quad (1.17)$$

$$C_{v,B} = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{v,B} = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{v,B} \quad (1.18)$$

La relación entre la capacidad calorífica a presión y volumen constante viene dada por la siguiente expresión, donde  $V_m$  es el volumen molar:

$$C_{p,B} - C_{v,B} = \frac{V_m \alpha_T^2}{k_T} T \quad (1.19)$$

Por estabilidad mecánica  $k_T > 0$ , y por tanto  $C_{p,B}$  siempre es mayor que  $C_{v,B}$ . La diferencia entre  $C_{p,B}$  y  $C_{v,B}$  es aproximadamente del 5% en la mayoría de los sólidos a temperatura ambiente, y disminuye rápidamente al disminuir la temperatura.

Para calcular  $C_{v,B}$  es necesario conocer  $C_{p,B}$ ,  $\alpha_T$ ,  $k_T$  y  $V_m$ , que en muchos casos no se conocen. Una de las aproximaciones que se puede emplear es la de Nerst-Lindemann:

$$C_{p,B} - C_{v,B} = A C_{p,B}^2 T \quad (1.20)$$

El parámetro  $A$ ,  $A = \frac{V_m \alpha_T^2}{k_T C_{p,B}^2}$ , es prácticamente constante en un amplio rango de temperatura. Se puede calcular  $A$  a una temperatura con los valores de  $V_m$ ,  $\alpha_T$ ,  $k_T$  y  $C_{p,B}$ , y emplearlo para obtener  $C_{p,B} - C_{v,B}$  en una región grande de temperatura sin cometer grandes errores.

## 1.2. Efecto magnetocalórico

El efecto magnetocalórico es la respuesta térmica de un material magnético a la aplicación de un campo magnético externo, que fue descubierto por Warburg [1] en el hierro en 1881. En un material ferromagnético justo por encima de su temperatura de transición los momentos magnéticos se encuentran desordenados por la energía de agitación térmica. Si se aplica un campo magnético los momentos magnéticos del material se ordenarán paralelamente al campo externo, disminuyendo la entropía magnética del material. Si el proceso es isoterma el cambio de entropía es debido a la variación de la entropía magnética, mientras que si el proceso se realiza en condiciones adiabáticas, entonces la entropía de red y electrónica aumentarán para conservar la entropía total constante. El aumento de estas entropías implica un aumento adiabático de la temperatura del sistema. El efecto magnetocalórico está caracterizado por estas dos magnitudes: la variación isoterma de entropía,  $\Delta S_T$  y la variación adiabática de temperatura,  $\Delta T_S$ .

En la figura 1.1 se ha representado un diagrama entropía-temperatura de un material ferromagnético cerca de su temperatura de transición,  $T_C$ . Se observan las funciones de entropía sin campo magnético y en un campo magnético constante,  $B \neq 0$ , en el que la transición de fase es desplazada a más alta temperatura por el campo magnético. Ambos parámetros magnetocalóricos son visualizados como la diferencia entre las funciones de entropía a campo constante: la variación isoterma de entropía (flecha vertical) y la variación adiabática de temperatura (flecha horizontal).

Cuando en un material, al aumentar el campo magnético externo en condiciones adiabáticas, su temperatura aumenta,  $\Delta T_S > 0$ , y a temperatura constante su entropía disminuye,  $\Delta S_T < 0$ , vamos a denominarlo efecto magnetocalórico normal. También puede suceder que al aplicar un campo magnético en condiciones adiabáticas la temperatura del compuesto disminuya,  $\Delta T_S < 0$ , y a temperatura constante que su entropía aumente,  $\Delta S_T > 0$ , entonces lo llamamos efecto magnetocalórico inverso.

El metal gadolinio presenta efecto magnetocalórico en una transición de fase de segundo orden de ferromagnética a paramagnética a temperatura ambiente ( $T_C = 294$  K) y ha sido empleado como material refrigerante en los prototipos de refrigeración magnética [6, 7].

Sin embargo, los compuestos que presentan una transición de primer orden magnética acompañada de cambio en la estructura cristalográfica, o de volumen de la celda unidad, presentan un efecto magnetocalórico mayor, llamado efecto magnetocalórico gigante, debido a que al cambio en la entropía magnética se suma la variación en la entropía de la red.

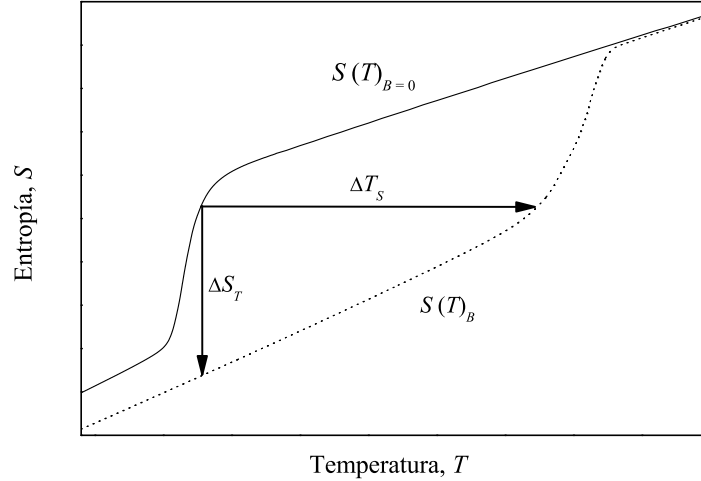


Figura 1.1: Diagrama entropía-temperatura de un material ferromagnético cerca de su temperatura de transición.

Pecharsky y Gschneidner descubrieron que el compuesto  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  presenta efecto magnetocalórico gigante a temperatura ambiente [8]. Este compuesto presenta una transición de primer orden magnética y estructural, la transición de ferromagnético a paramagnético está acompañada de un cambio de estructura cristalina de ortorrómbica a monoclinica. Las aleaciones del sistema  $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$  presentan efecto magnetocalórico gigante debido a la transformación magneto-estructural, siendo mayor en las composiciones con  $0 \leq x \leq 0.5$  que en las ricas en Si [8, 30].

Desde entonces se han estudiado otros compuestos alternativos, en particular buscando los que tengan efecto magnetocalórico gigante y no se basen en gadolinio u otras tierras raras, que no siempre son baratas ni susceptibles de obtener en grandes cantidades. En todo caso, es altamente deseable trabajar con materiales intermetálicos de composición variable y, cuyas propiedades, especialmente la temperatura de transición, dependan de la composición.

Tegus et al. descubrieron que el sistema  $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$  presentaba efecto magnetocalórico gigante [10]. El compuesto  $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$  tiene su temperatura de Curie a 300 K y presenta valores de  $\Delta S_T$  y  $\Delta T_S$  que lo hacen competitivo con el  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ .

Las aleaciones de Fe-Rh tienen una transición de primer orden de fase ferromagnética a antiferromagnética cerca de temperatura ambiente para el rango de concentración de 47 - 53 % de Rh. Estas aleaciones presentan efecto

Tabla 1.1: Temperatura de transición,  $T_t$ , y parámetros magnetocalóricos de compuestos con efecto magnetocalórico gigante. Se ha indicado el valor del incremento del campo magnético entre paréntesis al lado del valor de  $\Delta S_T$  y  $\Delta T_S$ .

Material	$T_t$ (K)	$-\Delta S_T$ (J/kg·K)	$\Delta T_S$ (K)	Referencia
Gd	294	10.5 (5 T)	12 (5 T)	[14]
Gd <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	276	18.5 (5 T)	15 (5 T)	[8]
FeMnP <sub>0.45</sub> As <sub>0.55</sub>	308	18 (5 T)	4 (1.45 T)	[31]
MnAs	318	32 (5T)	-	[22]
MnAs <sub>0.9</sub> Sb <sub>0.1</sub>	283	30 (5 T)	-	[22]
Rh <sub>0.49</sub> Fe <sub>0.51</sub>	313	-4.6 (6.5 T)	-16 (6.5 T)	[11]
Ni <sub>52.6</sub> Mn <sub>23.1</sub> Ga <sub>24.3</sub>	297	18 (5 T)	-	[32]
LaFe <sub>11.57</sub> Si <sub>1.43</sub>	188	-24 (2 T)	7.5 (2 T)	[33]
LaFe <sub>11.57</sub> Si <sub>1.43</sub> H <sub>1.3</sub>	291	-24 (2 T)	6.9 (2 T)	[33]

magnetocalórico inverso gigante. Al ser una transición magnética de orden-orden la entropía magnética es muy pequeña y el calor latente de la transición es debido al cambio de estructura electrónica en la transición de fase acompañada de un gran cambio en el volumen de la celda unidad de la red cristalina [11].

Hay muchos compuestos que presentan efecto magnetocalórico gigante cerca de temperatura ambiente, entre ellos las perovskitas  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  [34], las aleaciones de Heusler [32], la serie  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  [33] y los compuestos de  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  [22]. En la tabla 1.1 se presentan los valores de  $\Delta T_S$  y  $\Delta S_T$  de algunos de los compuestos con efecto magnetocalórico gigante cerca de temperatura ambiente.

Además de compuestos interesantes por su aplicación a temperatura ambiente también se están investigando materiales con efecto magnetocalórico gigante en otros rangos de temperaturas [11].

### 1.2.1. Determinación de las medidas de capacidad calorífica

A partir de los datos experimentales de capacidad calorífica a presión,  $p$ , y campo magnético,  $B$ , constantes se obtiene por integración la entropía en función de la temperatura.

$$S(T)_B = \int_0^T \frac{C_{p,B}}{T} dT \quad (1.21)$$

La variación isoterma de entropía se obtiene como la diferencia entre las

dos funciones de entropía a temperatura constante:

$$\Delta S_T = [S(T)_B - S(T)_{B=0}]_T \quad (1.22)$$

La función inversa  $T(S)_B$  se obtiene de las funciones de entropía, y se determina la variación de temperatura a entropía constante:

$$\Delta T_S = [T(S)_B - T(S)_{B=0}]_S \quad (1.23)$$

Esta determinación de los parámetros magnetocalóricos requiere datos experimentales de capacidad calorífica desde baja temperatura a cada valor de campo magnético, para extrapolar  $C_{p,B}$  hasta  $T \rightarrow 0$ . Los errores en los datos experimentales a baja temperatura pueden inducir mayores errores en la determinación de los parámetros magnetocalóricos a alta temperatura [35].

### 1.2.2. Determinación a partir de medidas de imanación

#### RELACIÓN DE MAXWELL

La variación isoterma de entropía se obtiene de los datos de imanación en función de la temperatura y del campo magnético,  $M(T, B)$ , integrando la relación de Maxwell dada por la ecuación 1.14:

$$\Delta S_T = \int_0^B \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dB \quad (1.24)$$

En la integración numérica de los datos experimentales las diferenciales son sustituidas por incrementos finitos de temperatura, imanación y campo magnético, y el cálculo de  $\Delta S_T$  se realiza por:

$$\left| \Delta S_{\left(\frac{T_i+T_{i+1}}{2}\right)} \right| = \sum_j \frac{M(T_{i+1}, B_j) - M(T_i, B_j)}{T_{i+1} - T_i} \Delta B_j \quad (1.25)$$

donde  $M(T_{i+1}, B)$  y  $M(T_i, B)$  son los valores de la imanación en un campo magnético  $B_j$  a temperatura  $T_{i+1}$  y  $T_i$  respectivamente.

La variación adiabática de temperatura no se puede calcular sólo a partir de medidas de imanación y es necesario conocer la capacidad calorífica en función de la temperatura y el campo magnético. Se obtiene combinando las ecuaciones 1.14 y 1.17 e integrando en campo magnético aplicado:

$$\Delta T_S = \int_0^B \left( \frac{T}{C(T)} \right)_{p,B} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,B} dB \quad (1.26)$$



La precisión de la determinación de la variación isoterma de entropía depende de la precisión de la medida del momento magnético, la temperatura y el campo magnético. La combinación de todos los errores fue estudiada por Pecharsky et al. [35], obteniéndose una estimación del error relativo en la determinación de  $\Delta S_T$  entre el 20 y 30 %.

Como se ha explicado en la sección 1.1, las segundas derivadas parciales del potencial termodinámico han de existir y ser continuas, en este caso  $\partial^2 G/\partial T \partial B$  y  $\partial^2 G/\partial B \partial T$ , para poder obtener las relaciones de Maxwell de sus igualdades. En una transición de primer orden las primeras derivadas del potencial termodinámico, imanación y entropía, son discontinuas en la transición, y sus derivadas (ecuación 1.14) que son las segundas derivadas del potencial termodinámico, se hacen infinitas en la transición. Por tanto, no se puede establecer la igualdad entre las derivadas parciales cruzadas ( $\partial^2 G/\partial T \partial B \neq \partial^2 G/\partial B \partial T$ ), y no se puede aplicar la relación de Maxwell dada por la ecuación 1.14 para obtener  $\Delta S_T$ .

Las transiciones de fase de primer orden en la realidad no son ideales, y en muchos casos se puede obtener  $\Delta S_T$  a partir de la integración de la relación de Maxwell sin cometer grandes errores. Sin embargo, en transiciones de fase de primer orden con histéresis térmica y magnética,  $\Delta S_T$  calculado con la relación de Maxwell, a partir de las curvas isotermas de imanación en función del campo magnético, no solamente es incorrecta sino que el error diverge cerca de la transición lo que experimentalmente se refleja en un pico agudo que en realidad no tiene sentido físico.

En el MnAs, que se estudia en el capítulo 5, el resultado de  $\Delta S_T$  obtenido con la relación de Maxwell en el proceso de aumentar el campo magnético se ha representado en la figura 1.2.  $\Delta S_T$  presenta un pico (hasta 175 J/kgK), alrededor de la temperatura de transición a 0 T entre 315 y 318 K, al aumentar la temperatura tiene un plateau y disminuye de manera más suave hasta cero. El valor del máximo no crece linealmente con el campo magnético aplicado, sino que toma un valor muy alto a 1 T y para 2 T su crecimiento no es tan alto. A partir de 3 T el pico en  $\Delta S_T$  crece muy poco de un campo a otro. Este pico en  $\Delta S_T$  está en contra de los principios fundamentales de la termodinámica, porque al no haber ninguna anomalía en la capacidad calorífica con un campo magnético no nulo a esa temperatura (ver capítulo 5), la entropía a campo nulo debería crecer abruptamente y luego caer de igual manera (figura 1.3), lo que es imposible ya que  $(\partial S/\partial T)_B = C_p/T > 0$  por condición de estabilidad.

El origen de este valor sobrestimado en torno a la temperatura de transición de fase espontánea sin campo magnético, se debe a que a esas temperaturas la muestra es mezcla de las dos fases, paramagnética y ferromagnética, de manera que no se cumple la igualdad de la relación de Maxwell (ecuación 1.14).

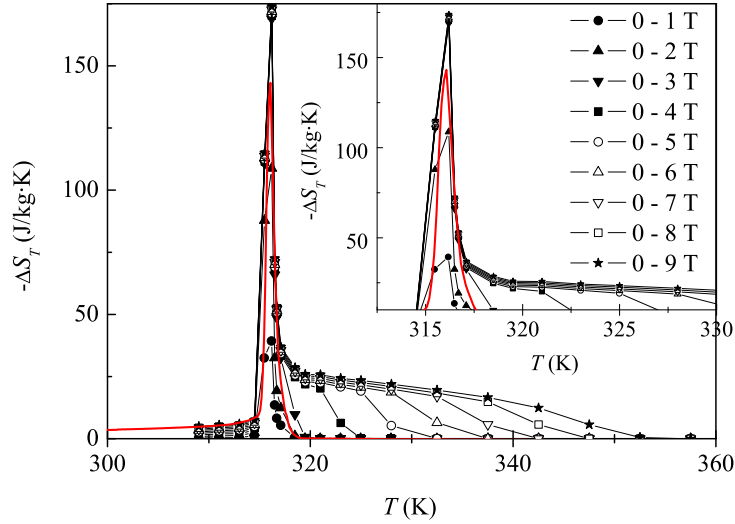


Figura 1.2: Variación isoterma de entropía del MnAs obtenida a partir de la relación de Maxwell en el proceso de aumentar el campo magnético (ver leyenda). La línea roja indica la integración del primer término de la ecuación 1.32 hasta el campo umbral mínimo (2.5 T) y es una estimación del error en el cálculo con la relación de Maxwell.

A continuación se describe un experimento de medidas de imanación a temperatura constante en función del campo magnético, y se analizan las transiciones de fase que tienen lugar. Consideremos el material ferromagnético MnAs con transición de fase de primer orden e histéresis térmica, en el que se realizan medidas experimentales de curvas isotermas de imanación en función del campo magnético, aumentando y disminuyendo el campo. Se comienza en fase ferromagnética por debajo de su temperatura de transición (isoterma 1 en la figura 1.4),  $T < T_C$ , así que al aumentar el campo magnético, éste orienta los dominios magnéticos del material, por lo que alcanza rápidamente su imanación de saturación con campo débiles. Una vez alcanzado el valor máximo de campo magnético, se disminuye, y la muestra permanece en estado ferromagnético. A campo cero, se aumenta la temperatura del material un incremento  $\Delta T$  de nuevo y se realiza otro proceso de imanación-desimanación (isoterma 2 en la figura 1.4).

Cuando a campo cero la temperatura que se alcanza se encuentra dentro del intervalo en el que tiene lugar la transición de fase espontánea (isoterma 3 en la figura 1.4), entre 315 y 318 K, parte de la muestra permanece en estado ferromagnético,  $x$ , pero una parte de ella habrá pasado a estado paramagnético,  $1-x$ , de manera que al aumentar la temperatura ha habido una variación de la fase

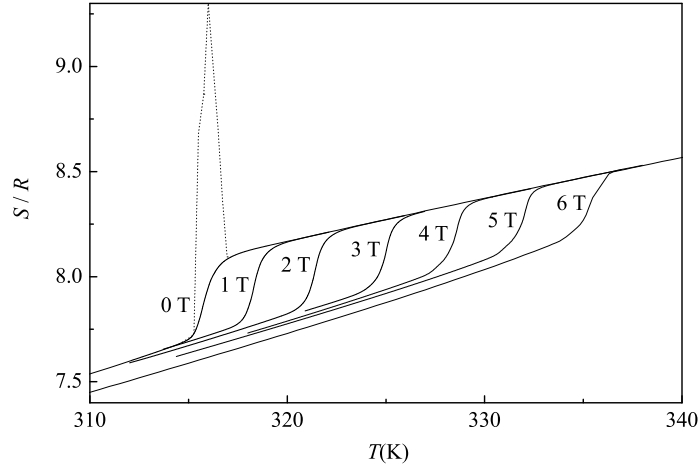


Figura 1.3: Funciones de entropía del MnAs a diferentes campos magnéticos en calentamiento. La línea discontinua indica la variación de entropía que tendría lugar si el cálculo de  $\Delta S_T$  con la relación de Maxwell fuese correcto en una transición de primer orden.

ferromagnética  $\frac{dx}{dT}$ . Al aplicar el campo magnético, hay mezcla de las dos fases hasta que se alcanza un valor del campo magnético, campo umbral (indicado por círculos vacíos en la figura 1.4), en el que se produce la transición, y la parte de muestra en estado paramagnético se transformará a ferromagnética,  $\frac{dx}{dB}$ . Alcanzado el valor máximo de campo accesible, se disminuye hasta cero, en cuyo proceso parte de la muestra se convertirá a fase paramagnética, y el resto permanecerá en fase ferromagnética. A continuación se aumenta la temperatura, de manera que parte de la muestra en fase ferromagnética se convierte a fase paramagnética,  $\frac{dx}{dT} < 0$ , hasta que se alcanza la temperatura deseada (isoterma 4 en la figura 1.4) y se comienza una nueva isoterma de imanación variando el campo magnético.

Si se realizan sucesivas medidas de curvas isotermas, cuando la temperatura es superior a  $T_C$  y fuera de la región donde tiene lugar la transición a 0 T (isotermas 5 y 6 en la figura 1.4), todo el material se encuentra inicialmente en estado paramagnético. Al aumentar el campo magnético, la transición de fase se producirá cuando se alcance el valor umbral correspondiente a la temperatura en que se esté midiendo. Una vez alcanzado el valor máximo de campo magnético, al disminuirlo la muestra permanecerá en estado ferromagnético hasta alcanzar un valor de campo, inferior al de transición aumentando el campo, en la línea de transición de fase indicada con círculos llenos en la figura 1.4 en la que se produce la transición a estado paramagnético.

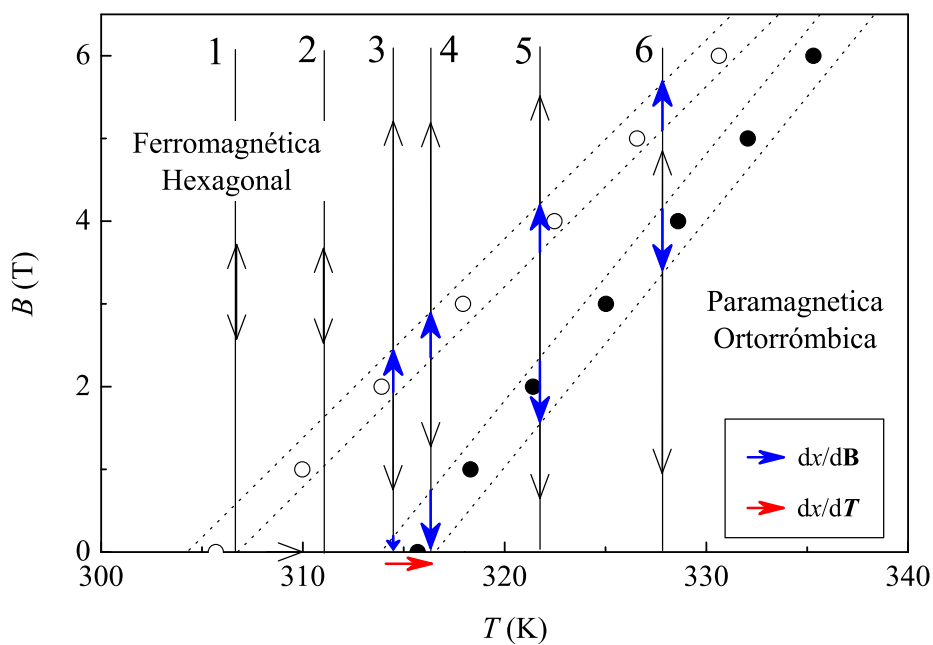


Figura 1.4: Diagrama de fases magnético del MnAs determinado en el capítulo 5: transición de fase ferromagnética a paramagnética (círculos llenos) y de fase paramagnética a ferromagnética (círculos vacíos). Las líneas discontinuas representan la anchura finita de la transición de fase en capacidad calorífica. Las líneas verticales y las flechas representan el proceso de medida de curvas isotermas de imanación en función del campo magnético.

La imanación total del material es suma de la imanación de la parte en estado ferromagnético más la imanación de la parte del material que se encuentra en estado paramagnético:

$$M = x \cdot M_F + (1 - x) \cdot M_P \quad (1.27)$$

Donde  $M_F$  y  $M_P$  son las componentes ferromagnética y paramagnética, respectivamente, de la imanación.

Análogamente, la entropía molar del material viene dada por:

$$S = x \cdot S_F + (1 - x) \cdot S_P \quad (1.28)$$

Donde  $S_F$  y  $S_P$  son las componentes ferromagnética y paramagnética, respectivamente, de la entropía.

Los términos de la relación de Maxwell,  $(\frac{\partial S}{\partial B})_T = (\frac{\partial M}{\partial T})_B$ , se obtienen diferenciando las ecuaciones 1.27 y 1.28:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B = (1 - x) \left(\frac{\partial M_P}{\partial T}\right)_B + x \left(\frac{\partial M_F}{\partial T}\right)_B + (M_F - M_P) \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_B \quad (1.29)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T = (1 - x) \left(\frac{\partial S_P}{\partial B}\right)_T + x \left(\frac{\partial S_F}{\partial B}\right)_T + (S_F - S_P) \left(\frac{\partial x}{\partial B}\right)_T \quad (1.30)$$

En las ecuaciones 1.29 y 1.30, tenemos la igualdad de las derivadas parciales en fase ferromagnética,  $(\frac{\partial S_F}{\partial B})_T = (\frac{\partial M_F}{\partial T})_B$ , y paramagnética,  $(\frac{\partial S_P}{\partial B})_T = (\frac{\partial M_P}{\partial T})_B$ , pero los últimos sumandos de estas ecuaciones no son iguales:

$$(M_F - M_P) \left(\frac{dx}{dT}\right)_B \neq (S_F - S_P) \left(\frac{dx}{dB}\right)_T \quad (1.31)$$

Esta desigualdad es la razón por la cual no se cumple la igualdad en la relación de Maxwell (ecuación 1.14).

Si se integra en campo magnético la ecuación en derivadas parciales de la entropía (ecuación 1.30) se obtiene la discontinuidad de la entropía en la transición de fase inducida por el campo magnético.

Al integrar en campo magnético la ecuación diferencial de la imanación, el tercer sumando depende de si el campo aplicado es inferior o superior al valor umbral,  $B_u$ , del campo magnético necesario para producir la transición aumentando el campo (línea de transición representada con círculos vacíos en la figura 1.4). Para MnAs su valor a  $T_C$  es  $B_u = 2.5$  T, como se muestra en el capítulo 5.

Para el cálculo efectivo de  $\Delta S_T$ , usando la relación de Maxwell, lo habitual es tomar un  $\Delta M$  que corresponde al mismo campo a dos temperaturas distintas, por ejemplo  $T_3$  y  $T_4$  correspondientes a las isothermas 3 y 4 en la figura 1.4 de modo que se toma  $\frac{M(T_4, B) - M(T_3, B)}{T_4 - T_3}$  como una aproximación para la derivada  $(\frac{\partial M}{\partial T})_B$ . Sin embargo el proceso experimental habitual entre los puntos  $(T_3, B)$  y  $(T_4, B)$  no es calentar de  $T_3$  a  $T_4$  a campo  $B$ , en cuyo caso la relación de Maxwell sería rigurosamente válida siempre que no se atravesara la línea de transición inferior, indicada por círculos llenos en la figura 1.4. En realidad, en medidas isothermas a campo variable, se lleva la muestra a  $T_3 = \text{cte}$  hasta el campo máximo, luego se reduce el campo a cero y se calienta de  $T_3$  a  $T_4$  a  $B = 0$ , para llevarla de nuevo hasta el campo máximo. Al aumentar el campo a  $T_3 = \text{cte}$  la muestra pasa a estado ferromagnético cuando el campo umbral  $B_u$  es alcanzado, que en la figura 1.4 es la línea superior indicada con círculos vacíos. Al reducir el campo a  $T_3 = \text{cte}$  una fracción de la muestra pasa a estado paramagnético en las proximidades de  $B = 0$ . Al aumentar la temperatura de  $T_3$  a  $T_4$  a campo nulo otra parte de la muestra,  $dx$ , pasa a estado paramagnético. Esta será significativa sólo si  $T_3$  y  $T_4$  son próximos a  $T_C$ .

Así pues la integración del tercer término de la ecuación 1.29 se puede descomponer en dos:

$$\int_0^{B_u} (M_F - M_P) \left( \frac{\partial x}{\partial T} \right) dB + \int_{B_u}^B (M_F - M_P) \left( \frac{\partial x}{\partial T} \right) dB \quad (1.32)$$

El primer sumando se debe a la conversión de fase ferromagnética a paramagnética a campo nulo, mientras que el segundo se debe a la conversión de fase producida por el campo, que sólo es significativa para  $B$  cercano a  $B_u$ . En el primer sumando  $\frac{\partial x}{\partial T}$  es la misma independientemente del campo, y es el único término si  $B < B_u$ . Se puede calcular usando la capacidad calorífica anómala a campo nulo como:

$$\frac{\partial x}{\partial T} = \frac{(C_{p,B})_{anom}}{(\Delta H)_B} \quad (1.33)$$

El primer sumando de la ecuación 1.32 se estima calculando:  $(M_F - M_P) \cdot \frac{(C_{p,B})_{anom}}{(\Delta H)_B} \cdot B$  para  $B \leq B_u$ . La estimación de este término se ha realizado con la capacidad calorífica anómala sin campo del MnAs y  $(\Delta H)_B$  la entalpía anómala sin campo (ver capítulo 5). Idealmente  $(C_{p,B})_{anom} \rightarrow \infty$  en  $T_C$  en una transición de primer orden, y experimentalmente presenta un pico agudo. Se ha representado la estimación en línea roja junto al resultado de la relación de Maxwell en la figura 1.2, siendo del mismo orden de magnitud que el máximo que se obtiene en el cálculo con los datos experimentales de imanación.

En el segundo término de la ecuación 1.32,  $\partial x / \partial T$  es la variación de fase ferromagnética con la temperatura que es no nula en la región de campo en la

que se produce la transición (flechas azules en la figura 1.4). Este término da la discontinuidad en la entropía entre las dos fases.

El primer término en la ecuación 1.32 explica el origen del máximo en  $\Delta S_T$  cuando se obtiene con la relación de Maxwell y los datos experimentales de imanación medidos como se ha descrito antes. Además da cuenta de la magnitud del error que se comete en el cálculo. La sustracción de este término da el orden de magnitud dado por los resultados de Clausius-Clapeyron, como se verá en el capítulo 5. Los datos experimentales de imanación en función del campo magnético a temperatura constante contienen doble información de la transición de fase del compuesto. Por un lado, la transformación a campo nulo en función de la temperatura, que contribuye en el cálculo con un término que toma valores muy altos, y por otro lado, la transición de fase inducida por el campo magnético que da la discontinuidad en la entropía entre las dos fases, y que es lo que se pretende calcular. Por tanto, se está introduciendo un término que no tiene que ver con la inducción de la transición por el campo, y lleva a la confusión de pensar que  $\Delta S_T$  alcanza valores del orden de 175 J/kgK.

### ECUACIÓN DE CLAUSIUS-CLAPEYRON

En una transición de fase de primer orden se puede aplicar la ecuación de Clausius-Clapeyron [36] para el caso de un sistema magnético,

$$\frac{dB_t}{dT_t} = -\frac{\Delta S}{\Delta M} \quad (1.34)$$

donde  $\Delta S$  y  $\Delta M$  son las discontinuidades en entropía e imanación entre dos estados de la línea de coexistencia de fases en la transición, y  $(dB_t/dT_t)$  es la pendiente de la curva de coexistencia de fases.

Consideramos un material ferromagnético que presenta una transición de primer orden. En la figura 1.5 se ha representado la línea de transición de fase paramagnética a ferromagnética en un diagrama de campo magnético y temperatura. Los estados B y F se encuentran en la línea de transición pero pertenecen a diferentes fases, igual que B' y F'. La diferencia de campo magnético entre los estados B y B' se supone que es infinitesimal,  $dB = B_{B'} - B_B$  (equivalente a  $B_{F'} - B_F$ ), e igualmente la diferencia de temperatura también es infinitesimal,  $dT = T_{B'} - T_B = T_{F'} - T_F$ .

En la figura 1.6 se ha representado las curvas de imanación a temperatura constante en función del campo magnético en torno a la transición de primer orden. La isoterma 1 corresponde a  $T < T_C$  cuando la muestra está en estado ferromagnético y la aplicación del campo magnético orienta los momentos magnéticos y se alcanza la imanación de saturación. La isoterma 4 corresponde al

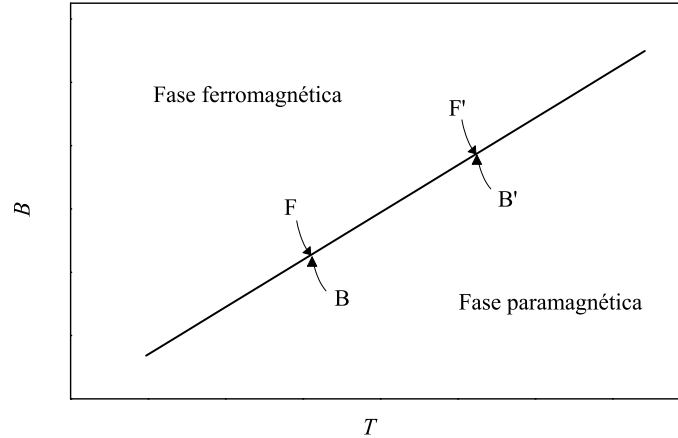


Figura 1.5: Línea de coexistencia de fases en una transición de fase de primer orden en el diagrama campo magnético - temperatura. Los estados F y F' corresponden a la fase ferromagnética, mientras que B y B' corresponden a la fase paramagnética.

estado paramagnético ( $T > T_C$ ), en que los momentos magnéticos están desordenados y la aplicación de un campo magnético no los ordena, presentando la dependencia lineal típica de un paramagneto. Las isoterma 2 y 3 se encuentran en la transición de fase de primer orden según la teoría del campo medio (modelo de Bean y Rodbell para el MnAs [37]). La diferencia de temperatura entre las isoterma 2 y 3 es infinitesimal, al igual que la diferencia en campo magnético entre los estados análogos de ambas isoterma (en la figura se ha exagerado por claridad).

Consideramos que el material se encuentra en un estado P (paramagnético) en la isoterma 2. Si el campo magnético aumenta cuasi-estáticamente, manteniendo la temperatura constante, el material sigue por la isoterma 2 hasta el estado A. Cuando el valor del campo magnético es inferior al del estado A la imanación es una función monovaluada del campo magnético, sin embargo si el campo magnético sigue aumentando, a partir del estado A hay tres posibles estados de equilibrio a la misma temperatura y campo magnético, de las que la región CDE es inestable ( $\partial M/\partial B < 0$ ), pero en los tramos ABC y EFG la función de Gibbs tiene un mínimo local. El material estará en un estado de AC (paramagnético) o de EG (ferromagnético) dependiendo de cual de los dos mínimos locales de la energía libre de Gibbs es el más bajo o mínimo absoluto. Si el campo magnético sigue aumentando se alcanza el estado B, donde la energía libre de Gibbs presenta un mínimo absoluto que es igual al del estado F, y es donde tiene lugar la transición de fase en equilibrio (BDF). Para el



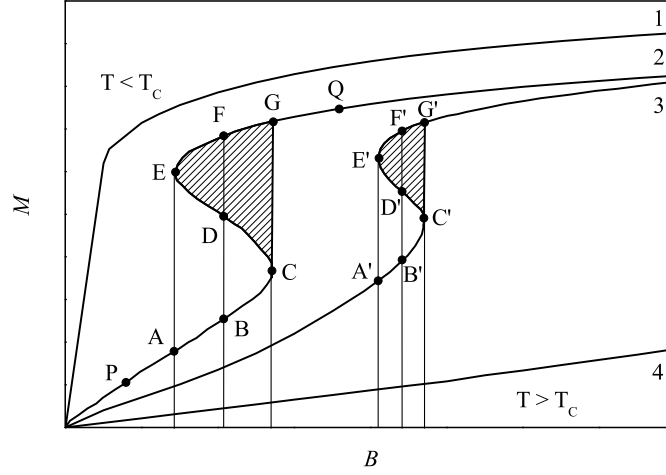


Figura 1.6: Curvas isotermas de imanación en función del campo magnético de un material ferromagnético cerca de su transición de primer orden.

valor de campo magnético entre B y C el estado físico de equilibrio pertenece al estado ferromagnético y por tanto al tramo FG, mientras que los estados BC son de equilibrio metastable. La isoterma tiene tres tramos característicos: el tramo PB de estado paramagnético, el tramo BDF de coexistencia de fases y el tramo FQ de estado ferromagnético.

Si el campo magnético aumenta estando en el estado B, al pasar a la región BC una parte del material puede pasar a fase ferromagnética, pero por el principio de Le Chatelier el material volverá a su estado paramagnético (estado B), si la fluctuación no fuese suficientemente grande como para producir la transición de fase. Las regiones BC y EF corresponden a estados metastables.

Los estados B y F están determinados por la condición de igual energía de Gibbs, y análogamente para los estado B' y F' de la isoterma 3.

$$G_B = G_F \quad (1.35a)$$

$$G_{B'} = G_{F'} \quad (1.35b)$$

De donde se obtiene la igualdad:

$$G_{B'} - G_B = G_{F'} - G_F \quad (1.36)$$

La diferencia de la energía libre de Gibbs entre los estados B y B' viene dada por:

$$G_{B'} - G_B = -SdT - MdB \quad (1.37)$$

Análogamente entre F y F':

$$G_{F'} - G_F = -S' dT - M' dB \quad (1.38)$$

Sustituyendo las ecuaciones 1.37 y 1.38 en 1.36 y ordenando se obtiene la ecuación de Clausius-Clapeyron 1.34.

La ecuación de Clausius-Clapeyron se obtiene a partir de la igualdad del potencial de Gibbs en la transición con coexistencia de las dos fases, en la región BDF con  $G_B = G_F$ . Sin embargo, cuando la transición es de primer orden con histéresis ésta se produce en el límite de la región de metastabilidad: en el estado C de la región BC al aumentar el campo magnético, y en el estado E de la región EF al disminuir el campo magnético.

### **TRANSICIÓN DE PRIMER ORDEN EN LA REGIÓN DE METASTABILIDAD**

A continuación analizamos la situación de una transición de fase de primer orden en un estado metastable donde no se puede aplicar la ecuación de Maxwell ni la de Clausius-Clapeyron. En el estado metastable hay mezcla de las dos fases y la transición se produce en el límite de la región de metastabilidad (estado C en la figura 1.6)

Los estados C y G se encuentran en la misma isoterma pero corresponden a diferentes fases, paramagnético y ferromagnético respectivamente. La energía libre de Gibbs en los estados C y G se obtiene por integración de su ecuación diferencial (ecuación 1.12) a temperatura y presión constantes:

$$G_C = - \int_0^C M dB \quad (1.39a)$$

$$G_G = - \int_0^G M dB \quad (1.39b)$$

La diferencia de energía libre de Gibbs entre ambos estados, C y G, pertenecientes a las diferentes fases, es:

$$G_G - G_C = - \int_C^G M dB = -A_{CG} \quad (1.40)$$

La integral da el área encerrada por la isoterma 2 entre C y G y que llamamos  $A_{CG}$  (área rayada en la isoterma 2 en la figura 1.6).

Análogamente para los estados C' y G' pertenecientes a la isoterma 3:

$$G_{C'} = - \int_0^{C'} M dB \quad (1.41a)$$

$$G_{G'} = - \int_0^{G'} M dB \quad (1.41b)$$

De igual manera que para la isoterma 2, ahora la diferencia de energía libre de Gibbs entre ambos estados, C' y G', es:

$$G_{G'} - G_{C'} = - \int_{C'}^{G'} M dB = -A_{C'G'} \quad (1.42)$$

Siendo  $A_{C'G'}$  el área encerrada por la isoterma 3 entre C' y G' (área rayada en la isoterma 3 en la figura 1.6).

La diferencia de la energía libre de Gibbs entre los estados C y C' de la fase paramagnética es:

$$G_{C'} - G_C = -SdT - MdB \quad (1.43)$$

En la fase ferromagnética esta diferencia de energía libre de Gibbs está dada por:

$$G_{G'} - G_G = -S'dT - M'dB \quad (1.44)$$

Al encontrarse en un estado metastable (región BC de la figura 1.6) no tenemos la igualdad de la ecuación 1.36, y se tiene la siguiente ecuación que relaciona las dos fases:

$$(G_{G'} - G_G) - (G_{C'} - G_C) = -(S' - S)dT - (M' - M)dB \quad (1.45)$$

Reagrupando queda:

$$(G_{G'} - G_{C'}) - (G_G - G_C) = -(\Delta S)_1 dT - (\Delta M)_1 dB \quad (1.46)$$

Sustituyendo por las áreas  $A_{CG}$  y  $A_{C'G'}$ , y despejando la variación de entropía obtenemos:

$$(\Delta S)_1 = -(\Delta M)_1 \left( \frac{dB_t}{dT_t} \right)_1 + \frac{A_{C'G'} - A_{CG}}{dT} \quad (1.47)$$

El primer sumando es el término de la ecuación de Clausius-Clapeyron (ecuación 1.34) donde  $(\Delta M)_1$  es la discontinuidad en la imanación entre las dos fases y  $(dB_t/dT_t)_1$  es la pendiente de la línea de coexistencia de fases, que en el proceso de aumentar el campo magnético corresponde a la línea de transición de fase paramagnética a ferromagnética.

El segundo sumando es propio de una transición de primer orden de un estado metastable, y está relacionado con la histéresis de la transición de primer orden, y por tanto con el área del ciclo isoterma de imanación al aumentar y disminuir el campo magnético.  $(A_{C'G'} - A_{CG})/dT$  es la variación con la temperatura del área  $A_{CG}$  que denotamos por  $dA_{CG}/dT$ .

El primer término es negativo ya que  $(\Delta M)_1 > 0$  y el segundo es negativo ya que la histéresis magnética disminuye al aumentar la temperatura:  $(A_{C'G'} < A_{CG})$ . Por tanto, la variación de entropía será negativa,  $(\Delta S)_1 < 0$  y en valor absoluto mayor que el resultado que da la ecuación de Clausius-Clapeyron.

Análogamente, en el proceso de disminuir el campo magnético desde su valor máximo el sistema se encuentra en fase ferromagnética y la transición de primer orden se producirá en el límite del tramo GFE de metastabilidad (en el estado E). En este caso la ecuación equivalente a la ecuación 1.47 es:

$$(\Delta S)_2 = -(\Delta M)_2 \left( \frac{dB_t}{dT_t} \right)_2 + \frac{A_{A'E'} - A_{AE}}{dT} \quad (1.48)$$

En esta ecuación tenemos que  $(\Delta M)_2 < 0$ , y  $A_{AE} > A_{A'E'}$  de manera que la variación del área con la temperatura será negativa,  $dA_{AE}/dT < 0$ . La variación isoterma de entropía será positiva,  $(\Delta S)_2 > 0$ , ya que el primer término es el dominante, y en valor absoluto será inferior al valor dado por la ecuación de Clausius-Clapeyron.

A partir de datos experimentales de imanación,  $M(T, B)$ , sólo se puede calcular el área total encerrada por las curvas de imanación aumentando y disminuyendo el campo magnético debida a la histéresis,  $A_{ACGEA}$ , y su variación con la temperatura,  $dA_{ACGEA}/dT$ . Por tanto, no se pueden calcular las áreas  $A_{AE}$ ,  $A_{A'E'}$ ,  $A_{CG}$  y  $A_{C'G'}$ , ni sus variaciones con la temperatura. Una estimación de estas áreas es considerar que son la mitad del área  $A_{ACGEA}$  y su variación  $\frac{1}{2}(dA_{ACGEA}/dT)$ , y así evaluar la contribución de este nuevo término.

La transición de fase de primer orden inducida por el campo magnético en el MnAs es un ejemplo claro de la situación de metastabilidad en la transición de primer orden y de la aplicación de las ecuaciones 1.47 y 1.48 para un estado metastable.

### 1.2.3. Determinación directa en campos pulsados

Los métodos directos de determinación de la variación adiabática de temperatura se realizan midiendo la temperatura inicial  $T_i(B_i)$  y la final  $T_f(B_f)$  del proceso de variación del campo magnético de  $B_i$  a  $B_f$ , y se obtiene como la diferencia entre  $T_f$  y  $T_i$ . La variación del campo magnético se realiza con campos magnéticos pulsados o una rampa de campo magnético, a una velocidad de variación del campo magnético de unos 10 kOe/s. La medida directa puede realizarse con una técnica de contacto o de no contacto, dependiendo de si el sensor de temperatura está o no directamente unido a la muestra.

Diferentes sistemas de medida de la variación de temperatura en campos pulsados se detallan en [11]. Un ejemplo de tales sistemas es el diseñado por Dan'kov et al. [13]. En este sistema la variación de temperatura es medida por un termopar de cobre-constantan, y el campo magnético es suministrado por un solenoide superconductor. Las principales fuentes de error son: la señal del termopar en campo magnético y su contacto térmico con la muestra, y las pérdidas de calor de la muestra hacia el entorno. Tras el análisis de las fuentes de error y los errores sistemáticos de la instalación Dan'kov et al. concluyeron que su método para determinar directamente la variación adiabática de temperatura tiene una precisión entre el 8 y 15 %.

### 1.2.4. Determinación directa en un equipo DSC

Un calorímetro diferencial de barrido (DSC) fue diseñado [19] para realizar medidas experimentales entre 10 y 300 K, y en un campo magnético hasta 5 T. El sistema permite realizar las medidas variando la temperatura, aumentando y disminuyendo, en un campo constante (funcionamiento típico de un DSC) o variando el campo magnético, aumentando y disminuyendo, a temperatura constante.

Si el experimento se realiza a campo constante, se registra la potencia suministrada,  $dQ/dt$ , y la variación temporal de la temperatura,  $dT/dt$ , de donde se obtiene la capacidad calorífica de la muestra:  $dQ/dT = (dQ/dt)/(dT/dt)$ . Tras establecer una línea base de la curva  $dQ/dT$  se obtiene la variación de entalpía y entropía de la transición con las ecuaciones:

$$\Delta H = \int_{T_L}^{T_H} \frac{dQ}{dT} dT \quad (1.49a)$$

$$\Delta S = \int_{T_L}^{T_H} \frac{1}{T} \frac{dQ}{dT} dT \quad (1.49b)$$

donde  $T_H$  y  $T_L$  son temperaturas por debajo y por encima de la transición de fase.

Cuando el experimento se realiza a temperatura constante variando el campo magnético, se registra la variación de éste por unidad de tiempo,  $dB/dt$ , y la variación de entalpía y entropía se obtiene de las ecuaciones:

$$\Delta H = \int_{T_L}^{T_H} \frac{dQ}{dB} dB \quad (1.50a)$$

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_{T_L}^{T_H} \frac{dQ}{dB} dB \quad (1.50b)$$

Con esta técnica dinámica se obtiene directamente la variación isoterma de entropía al variar un campo magnético externo.

### 1.2.5. Determinación directa en una celda Peltier

Recientemente se ha desarrollado una instalación basada en una celda Peltier para determinar la variación isoterma de entropía [38]. En esta instalación se mide el calor absorbido o liberado por una muestra al variar un campo magnético. El campo magnético es suministrado por un electroimán hasta 0.9 T y su variación es de 11 mT/s. El control de la estabilidad en temperatura se realiza mediante una unidad PI (proporcional e integral) asegurando que la diferencia de temperatura entre la muestra y el baño térmico durante la medida es inferior a 5 mK.

Detalles de la calibración y el funcionamiento se detallan en [38]. La comprobación del funcionamiento se realizó midiendo una muestra de gadolinio.

## 1.3. Refrigeración magnética

La refrigeración magnética basada en el efecto magnetocalórico ha cobrado importancia en los últimos años como tecnología alternativa a temperatura ambiente de los sistemas tradicionales de refrigeración. Estos sistemas se basan en ciclos de compresión y expansión de un gas, de compuestos clorofluorocarbonados (CFCs), que se están eliminando gradualmente en virtud de las disposiciones del Protocolo de Montreal de 1987 por ser destructores de la capa de ozono [2]. De esta forma, están siendo sustituidos por los compuestos perfluorocarbonados (PFCs) y los hidrofluorocarbonados (HCFCs). Sin embargo, el protocolo de Kyoto establece para los países firmantes restricciones de emisión de gases de efecto invernadero, tales como el dióxido de carbono, el metano, el óxido nitroso, los PCFs y los HCFCs. En un refrigerador magnético, además de la ausencia de estos gases contaminantes, su otra gran ventaja es que

su eficiencia puede alcanzar un 60 % de la de un ciclo teórico de Carnot, comparado con un sistema convencional que trabaje por compresión que alcanza como máximo un 40 %.

El primer gran avance ocurrió a finales de los años 20 cuando Debye [3] y Giaque [4] propusieron un método de refrigeración magnética por desimanación adiabática para conseguir temperaturas inferiores a 1 K. El método fue comprobado experimentalmente con éxito en 1933 por Giaque y MacDougall [5] cuando alcanzaron 0.25 K. Desde los años 30 la refrigeración magnética ha sido una técnica estándar en física de bajas temperaturas. En 1976 Brown [6] diseñó el primer refrigerador magnético a temperatura ambiente funcionando con un ciclo de Ericsson y metal gadolinio.

El principio de operación de un refrigerador magnético es el siguiente: el material de trabajo (refrigerante) absorbe calor del punto frío,  $T_C$ , y cede calor a la fuente caliente,  $T_H$ . Los ciclos de refrigeración magnética básicos son el ciclo de Carnot, cuya aplicación está limitada a temperaturas inferiores a 20 K, el ciclo de Ericsson y el ciclo de Brayton que son utilizados a temperatura ambiente.

El ciclo de Ericsson (figura 1.7) consiste en dos procesos isotermos y dos procesos isocampos. En el proceso de imanación isoterma de A a B, el campo magnético aumenta desde  $H_0$  hasta  $H_1$ , y el material refrigerante absorbe calor,  $Q_{ab} = T_1(S_a - S_b)$ . A campo magnético constante,  $H_1$ , el material refrigerante disminuye su temperatura, proceso BC, al ceder calor al fluido intercambiador de calor,  $Q_{bc} = \int_c^b SdT$ . En el proceso CD el campo magnético se disminuye de  $H_1$  a  $H_0$  y el material refrigerante absorbe calor,  $Q_{cd} = T_0(S_d - S_c)$ , a temperatura constante. Por último, el material refrigerante aumenta su temperatura hasta  $T_1$  absorbiendo calor (proceso AD),  $Q_{da} = \int_d^a SdT$ , del fluido intercambiador de calor.

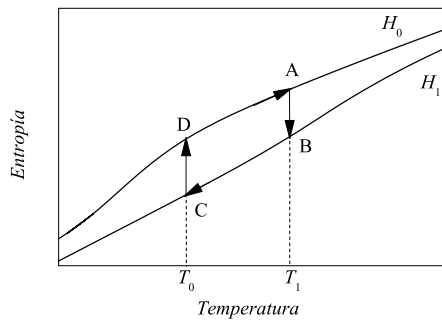


Figura 1.7: Ciclo de Ericsson.

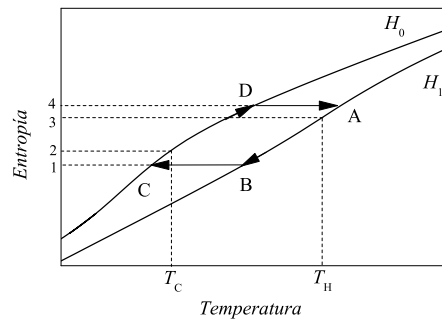


Figura 1.8: Ciclo de Brayton

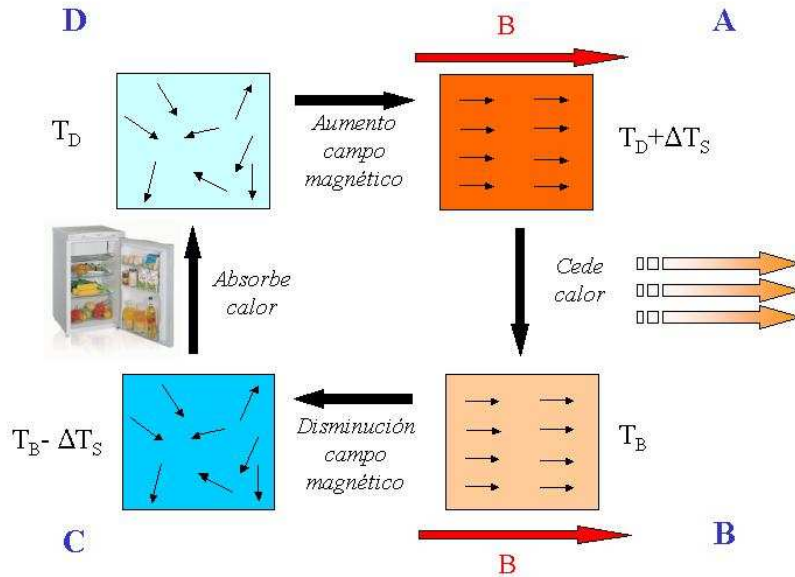


Figura 1.9: Esquema del ciclo magnético de Brayton.

El ciclo de Brayton (figura 1.8) consiste en dos procesos adiabáticos y dos procesos isocampos. En el proceso de A a B, a campo magnético constante, el material magnético refrigerante cede calor a la fuente caliente. Durante el proceso de disminución del campo magnético el material disminuye su temperatura pero ni cede ni absorbe calor. En el proceso a campo magnético constante de C a D el material refrigerante absorbe calor del punto frío y aumenta su temperatura hasta D. Para tener un funcionamiento óptimo del ciclo de Brayton las curvas de entropía en función de la temperatura del material del refrigerante deberían ser paralelas.

El ciclo de refrigerador magnético activo (AMR) se basa en el ciclo de Brayton y el material magnético no sólo es el material refrigerante sino que actúa como regenerador o intercambiador de calor. En la figura 1.9 se ha representado un esquema de los cuatro procesos que experimenta el material magnético en un ciclo de Brayton, indicándose con un dibujo de un frigorífico el proceso CD donde absorbe calor del punto frío en lo que sería una aplicación del ciclo a un refrigerador doméstico.

El estudio de la refrigeración magnética experimentó un gran impulso en 1997 con dos grandes contribuciones. La primera fue debida a Zimm [7] (American Astronautics Technology Center) que desarrolló un refrigerador magnético basado en el concepto de regenerador magnético activo que trabajaba a tem-





Figura 1.10: Fotografía del refrigerador magnético construido en 2001 por American Astronautic Corporation y Ames Laboratory.

peratura ambiente con campo magnético entre 1.5 T y 5 T suministrado por un imán superconductor. El material de trabajo era gadolinio que presenta una transición de fase magnética a 293 K. La eficiencia de este refrigerador a 5 T era del 60 % del ciclo de Carnot. La segunda contribución clave fue el descubrimiento del efecto magnetocalórico gigante en el compuesto  $Gd_5Si_2Ge_2$  [8]. En este material el ordenamiento magnético está acompañado de una transición estructural de primer orden, que también es inducida por la variación de un campo externo. A la variación de entropía magnética se añade la debida a la entropía de la red, incrementándose su efecto magnetocalórico. El primer refrigerador magnético a temperatura ambiente con imán permanente fue diseñado y construido en 2001 por la American Astronautic Corporation en colaboración con Ames Laboratory [9] (figura 1.10).

## 1.4. Capacidad calorífica

La capacidad calorífica de un sistema se define como la cantidad de calor que hay que suministrar para que su temperatura aumente una cantidad  $\Delta T$ , y se expresa como el siguiente límite:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (1.51)$$

Dividiendo por la masa se obtiene el calor específico que es independiente de ésta, y es la cantidad de calor que se necesita aportar a la unidad de masa para aumentar su temperatura un incremento de temperatura  $\Delta T$ .

En un sólido metálico y magnético, hay tres contribuciones a su capacidad calorífica a volumen constante,  $C_v(T)$ : la contribución de la red,  $C_r$ , la contribución electrónica,  $C_e$  y la contribución magnética,  $C_m$ . Si consideramos que son modos energéticamente independientes, entonces contribuyen de manera aditiva a  $C_v(T)$ :

$$C_v = C_r + C_e + C_m + C_{anom} \quad (1.52)$$

$C_{anom}$  es la capacidad calorífica anómala, que da cuenta de otras contribuciones que puede haber en el sólido debido a transiciones de fase, vacantes de la red, etc.

En compuestos con transición de fase magnética la contribución anómala a la capacidad calorífica se deberá a la parte magnética,  $C_m$ , mientras que en transiciones de fase a la vez magnética y estructural, habrá una contribución anómala debida a ambas y no sólo a la parte magnética.

### 1.4.1. Contribución de la red

Según la teoría clásica, un sólido se puede considerar como un sistema de osciladores independientes. En base al teorema de equipartición de la energía, para un sistema en equilibrio térmico, cada grado de libertad contribuye con una energía  $\frac{1}{2}k_B T$  a la energía total del sistema. Si se considera que en un sólido cada átomo se comporta como 3 osciladores armónicos independientes (x, y, z), y cada dirección lleva asociadas energías cinética y potencial, entonces cada átomo presenta 6 grados de libertad. Este modelo sencillo considera a los átomos oscilando entorno a su posición en la red formando todos ellos un oscilador tridimensional. Si en un mol hay  $N_A$  moléculas, la energía interna molar vendrá dada por:

$$U = 3nN_A k_B T = 3nRT \quad (1.53)$$

donde  $R$  es la constante universal de los gases ideales y  $n$  es el número de átomos por molécula. Derivando la energía del sistema respecto a la temperatura se

obtiene la expresión clásica de Dulong-Petit para el calor específico:

$$C_v = 3nN_A k_B = 3nR \quad (1.54)$$

A altas temperaturas, por encima de ambiente, se cumple esta ley, pero al disminuir la temperatura esta ley no es válida.

Dos modelos describen el comportamiento de la capacidad calorífica debida a vibraciones de la red en función de la temperatura.

La primera teoría que explicó cualitativamente el comportamiento de la capacidad calorífica a baja temperatura fue la desarrollada por Einstein en 1907. El modelo de Einstein supone que el sistema está formado por  $N$  átomos como un conjunto de  $3N$  osciladores armónicos unidimensionales independientes, todos ellos con una frecuencia característica  $\omega_E$  (frecuencia de Einstein). La expresión de Einstein para la capacidad calorífica [39] debido a las vibraciones de la red es:

$$C_r = \frac{3R(\theta_E/T)^2 e^{\theta_E/T}}{[e^{\theta_E/T} - 1]^2} \quad (1.55)$$

donde  $\theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B}$  es la temperatura de Einstein. A altas temperaturas ( $T \gg \theta_E$ ) los términos exponenciales se sustituyen por sus desarrollos en serie de potencias quedando:

$$C_r = 3R \left( 1 - \frac{1}{12} \frac{\theta_E^2}{T} + \dots \right) \quad (1.56)$$

A baja temperatura ( $T \ll \theta_E$ ), la capacidad calorífica se puede aproximar por:

$$C_r = 3R \frac{\theta_E^2}{T} e^{-\theta_E/T} \quad (1.57)$$

En el límite de alta temperatura el modelo de Einstein da la ley clásica de Dulong-Petit. A baja temperatura explica cualitativamente el comportamiento de la capacidad calorífica, pero falla cuantitativamente, ya que se observó en datos experimentales que la dependencia con la temperatura era proporcional a  $T^3$  y no exponencial.

El modelo de Einstein emplea la aproximación de que los átomos son osciladores independientes con una sola frecuencia de vibración. Sin embargo en el modelo de Debye se considera que el sistema son  $3N$  osciladores caracterizados por un conjunto discreto de valores permitidos del vector de onda  $\vec{k}$  con frecuencias  $\omega(\vec{k})$ . La contribución a la capacidad calorífica de las vibraciones de la red en el modelo de Debye [39] viene dada por la siguiente expresión:

$$C_r = 9R \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \quad (1.58)$$

siendo  $\theta_D$  la temperatura de Debye. A alta temperatura ( $T \gg \theta_D$ ) tenemos que  $x \ll 1$  de manera que el término exponencial se puede sustituir por su desarrollo en serie quedando:

$$C_r = 3R \left( 1 - \frac{1}{20} \frac{\theta_D^2}{T} + \dots \right) \quad (1.59)$$

En el límite de alta temperatura se obtiene la ley clásica de Dulong-Petit. A muy baja temperatura ( $T \ll \theta_D$ ) el límite superior de la integral se puede tomar infinito, y el valor de la integral es  $12\pi^4/45$ , y la capacidad calorífica sigue la siguiente expresión:

$$C_r = \frac{12}{5} \pi^4 R \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (1.60)$$

La capacidad calorífica en función de la temperatura se puede obtener con aproximaciones racionales de las integrales [40].

### 1.4.2. Contribución electrónica

Los electrones de conducción se pueden considerar un gas de Fermi y por tanto obedecen la estadística de Fermi-Dirac. La capacidad calorífica electrónica en metales normales con el modelo de electrones libres viene dada por la siguiente expresión:

$$C_e = \gamma T \left[ 1 - \frac{3\pi^2}{10} \left( \frac{T}{T_F} \right) \right] \quad (1.61)$$

donde  $\gamma$  es el coeficiente electrónico y  $T_F$  es la temperatura de Fermi,  $T_F = \frac{\pi^2 R}{2\gamma}$ . Cuando la temperatura es suficientemente baja,  $T \ll T_F$ , se puede aproximar a:

$$C_e = \gamma T \quad (1.62)$$

### 1.4.3. Análisis de la capacidad calorífica

A temperatura ambiente la contribución electrónica a la capacidad calorífica es muy pequeña comparada con la contribución de la red, sin embargo a muy bajas temperaturas,  $C_e$  crece linealmente con  $T$ , mientras que  $C_r$  es proporcional a  $T^3$  y la capacidad calorífica de un material conductor sin anomalías se describe como:

$$C_{p,B}(T) \simeq C_{v,B}(T) = \gamma T + \frac{12}{5} \pi^4 R \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (1.63)$$

Además, en la región de temperaturas de helio líquido la capacidad calorífica a volumen constante es prácticamente igual que a presión constante (ecuación 1.63).

En la región de muy baja temperatura,  $T \ll \theta_D$ , para determinar el coeficiente electrónico se realiza un ajuste lineal de los valores experimentales de  $C_{p,B}(T)$  en función de  $T^2$ :

$$\frac{C_{p,B}}{T} = \gamma + \beta T^2 \quad (1.64)$$

donde  $\gamma$  y  $\beta$  son las constantes del ajuste.

La capacidad calorífica a volumen constante se obtiene a partir de los datos experimentales de  $(C_{p,B}/T)$  y la expresión 1.19. Cuando no se dispone de valores de las propiedades termofísicas de un material para emplear la expresión 1.19, si el material es un metal conductor a temperatura ambiente la diferencia entre  $C_{p,B}$  y  $C_{v,B}$  es muy pequeña, del orden de  $0.1R$  y por tanto se puede suponer que son prácticamente iguales.

La temperatura de Debye,  $\theta_D$ , en función de la temperatura la hemos obtenido con  $C_{v,B}$  y la expresión (6) de [40]. La presencia de contribución magnética y anómala se observa en la dependencia de la temperatura de Debye con la temperatura. Para sólidos cristalinos con modos energéticos únicamente debidos a las vibraciones de los átomos,  $\theta_D$  es constante a muy bajas temperaturas ( $T \rightarrow 0$ ) y a temperatura ambiente, pasando por un mínimo a  $T < 100$  K. Cuando hay una contribución magnética y anómala se observa una disminución rápida y progresiva en torno a la temperatura de la transición. Mientras que a temperaturas muy por debajo de la temperatura de transición la contribución magnética es despreciable. Por tanto a temperaturas superiores a la de la transición se supone que el modelo de Debye es válido y que si no existiera la contribución magnética o la anómala la temperatura de Debye alcanzaría su valor constante.

Para calcular la contribución de la red a la capacidad calorífica se tomará la temperatura de Debye constante y se obtendrá  $C_r$  de la expresión (6) de [40]. Una vez conocidas  $C_v$ ,  $C_r$  y  $C_e$  se obtiene la contribución magnética y en su caso anómala a la capacidad calorífica con la ecuación 1.52.

#### 1.4.4. Entalpía y entropía de la transición

Consideramos un material ferromagnético cerca de su temperatura de transición de fase ferromagnética a paramagnética. En la teoría del campo medio (modelo de Bean y Rodbell para el MnAs [37]) la función de entropía a campo constante es similar a la de la figura 1.11 en una transición de fase de primer orden. En este diagrama se distinguen en torno a la transición de fase las regiones de estabilidad, AB y FG, metastabilidad, BC y EF, e inestabilidad, CE ( $\partial S/\partial T < 0$ ).

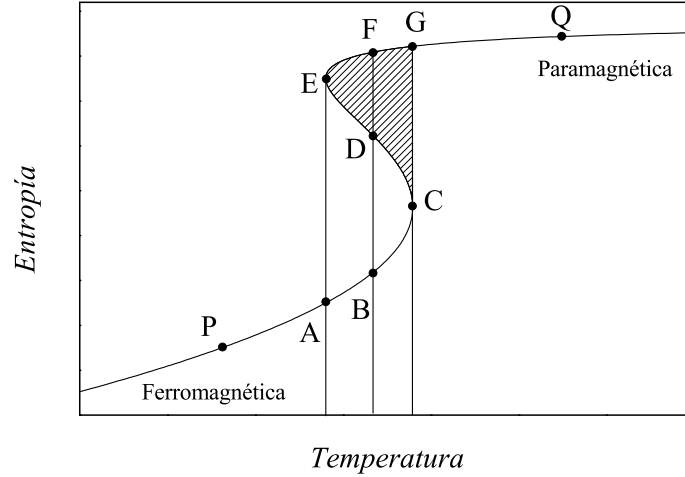


Figura 1.11: Función de entropía a campo magnético constante que predice la teoría de campo medio en una transición de primer orden.

En equilibrio de las fases ferromagnética y paramagnética la transición de fase tiene lugar en la línea BDF en donde la función libre de Gibbs de ambas fases son iguales:  $G_B = G_F$ .

Cuando se aumenta la temperatura la transición de fase de primer orden ocurre en el límite de la región de metastabilidad, en el estado C (como se vio en la sección 1.2.2). La energía libre de Gibbs en los estados C y G es:

$$G_C = H_C - T_C S_C \quad (1.65a)$$

$$G_G = H_G - T_G S_G \quad (1.65b)$$

La diferencia de energía libre de Gibbs entre ambos estados, C y G, pertenecientes a las diferentes fases a partir de la ecuación diferencial de G es:

$$G_G - G_C = - \int_C^G S dT = -A_{CEG} \quad (1.66)$$

El área  $A_{CEG}$  es la encerrada por la curva de entropía a campo constante entre los estados C y G y es positiva. Combinando las ecuaciones 1.65 y 1.66, y siendo  $T_C = T_G$  se tiene:

$$T_C \cdot (S_G - S_C) = (H_G - H_C) + A_{CEG} \quad (1.67)$$

Donde  $H_G - H_C$  es la discontinuidad de la entalpía en la transición o lo que es lo mismo el calor latente de la transición, y  $S_G - S_C$  es la discontinuidad de la entropía en la transición de primer orden. Experimentalmente se mide el calor suministrado a la muestra y por tanto se determina la entalpía de la transición,  $H_G - H_C$ , mientras que el verdadero salto en la entropía por la temperatura de la transición es mayor que  $H_G - H_C$  según la ecuación 1.67. La diferencia entre ambos es el área  $A_{CEG}$  que no se puede medir y es debida a la histéresis de la transición de primer orden.

Por otra parte, si la temperatura del material disminuye desde el estado paramagnético la transición de primer orden tendrá lugar en el límite de metastabilidad de la región EF, en el estado E. Análogamente al proceso de calentamiento tenemos la función de Gibbs en los estado E y A:

$$G_E = H_E - T_E S_E \quad (1.68a)$$

$$G_A = H_A - T_A S_A \quad (1.68b)$$

La diferencia de energía de Gibbs entre los estados E y A está dada por:

$$G_A - G_E = - \int_E^A S dT = -A_{ACE} \quad (1.69)$$

Combinando las ecuaciones 1.68 y 1.69 se obtiene la relación para el proceso de enfriamiento:

$$T_A \cdot (S_E - S_A) = (H_E - H_A) - A_{ACE} \quad (1.70)$$

Donde  $S_E - S_A$  y  $H_E - H_A$  son las discontinuidades en la entropía y en la entalpía en la transición, respectivamente, en enfriamiento, y  $A_{ACE}$  es el área encerrada por la curva de entropía entre A y E. En este caso la entalpía anómala de la transición medida experimentalmente es mayor que  $T_A \cdot (S_E - S_A)$ .

Una de las consecuencias de que la transición sea de primer orden con histéresis y tenga lugar en los límites de estabilidad, tanto en calentamiento como en enfriamiento, es que la entropía a campo constante obtenida de datos experimentales en calentamiento y en enfriamiento se cruzan en la fase ferromagnética. Incluso aunque un experimento de medida de capacidad calorífica se realice de manera cuasi-estática la conversión de fases en la transición es irreversible y la entropía obtenida de la integración de  $C_{p,B}/T$  dará un valor inferior al real en calentamiento y superior en enfriamiento. Esto es debido a que en la medida de  $C_{p,B}$  lo que se mide realmente es el calor suministrado o cedido por la muestra. Por tanto, en una transición de primer orden con histéresis tenemos las ecuaciones 1.67 y 1.70 y no se puede obtener experimentalmente  $\Delta S_T$ .

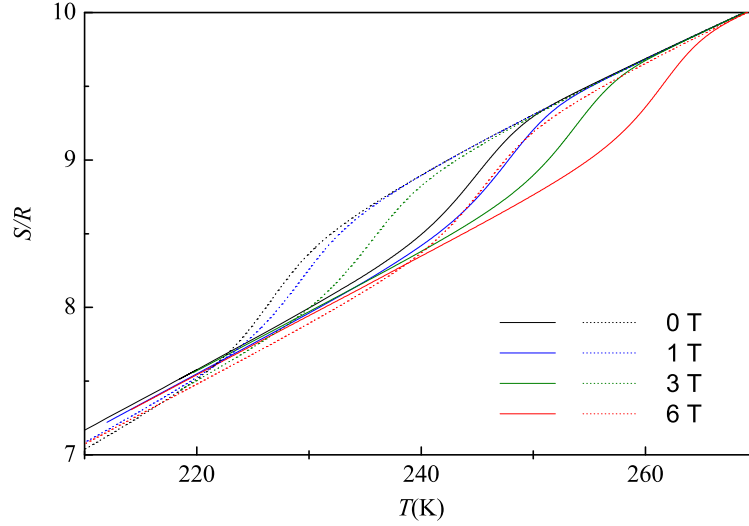


Figura 1.12: Funciones de entropía a campo magnético constante del  $\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{0.82}\text{Ge}_{0.18}$  obtenidas por integración de  $C_{p,B}/T$  en calentamiento (líneas continuas) y en enfriamiento (líneas discontinuas).

En la figura 1.12 se han representado las funciones de entropía a diferentes campos magnéticos del  $\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{0.82}\text{Ge}_{0.18}$  [41] que se han obtenido por integración de  $C_{p,B}/T$  en calentamiento y en enfriamiento. Se observa el cruce en la fase ferromagnética de las curvas de entropía en calentamiento y enfriamiento a todos los valores de campo magnético, debido a que este compuesto presenta una histéresis grande, de 20 K a 0 T y disminuye solamente hasta 15 K a 6 T. En otros compuestos con histéresis menor el efecto es más atenuado, como por ejemplo en el MnAs (ver sección 5.2.1) donde el cruce desaparece con el campo aplicado. En transiciones de fase de primer orden con histéresis muy pequeña las curvas de entropía calculadas de los termogramas no se cruzan ya que las áreas  $A_{CEG}$  y  $A_{ACE}$  son despreciables y se tiene:  $T_C \cdot (S_G - S_C) \simeq H_G - H_C$  y  $T_A \cdot (S_E - S_A) \simeq H_E - H_A$ . Por ejemplo, los compuestos derivados del MnAs con sustitución parcial de As por Sb (ver capítulo 5).



## Capítulo 2

# Técnicas experimentales

### 2.1. Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X en polvo permite identificar las fases existentes en un compuesto así como realizar una caracterización estructural y determinar sus parámetros de red.

Las medidas fueron realizadas en el Servicio de Difracción de Rayos X y Análisis por Fluorescencia de la Universidad de Zaragoza [42]. El difractómetro Rigaku/Max System es de ánodo rotatorio de cobre con geometría Bragg-Brentano, monocromador de grafito y radiación Cu-K $\alpha$ . El dominio angular para la toma de datos en los experimentos está comprendido entre  $\mathfrak{F}$  y  $120^\circ$  con un paso de ángulo  $\Delta\Theta = 0.03^\circ$ . El análisis de los datos de difracción se ha realizado con el paquete informático FULLPROF de refinamiento de Rietveld [43].

### 2.2. Microscopia electrónica de barrido

El microanálisis de los compuestos se ha realizado en el microscopio electrónico de barrido JEOL-200 FXII del Servicio de Microscopia Electrónica de la Universidad de Zaragoza [44].

El microscopio electrónico genera imágenes de electrones secundarios y de electrones retrodispersados acelerados con tensiones desde 0.2 a 40 kV. Permite observaciones hasta 3.5 nm de resolución. Lleva acoplado un sistema computarizado de análisis de la energía de los rayos X dispersados, eXL-10 de LINK ANALYTICAL. El análisis de la energía de los rayos X dispersados por áreas con tamaños definidos por el pincel de electrones (2 - 5  $\mu\text{m}$ ) permite conocer la

composición química del material en observación, para elementos con número atómico superior al del boro. En el microanálisis semi-cuantitativo por rayos-X se observa contraste entre las diferentes fases presentes en la muestra, las fases más brillantes son las compuestas por elementos con mayor número atómico.

### 2.3. Medidas magnéticas

Las medidas de imanación DC y susceptibilidad AC se han realizado en magnetómetros de Quantum Design [45] en el Área de Medidas Físicas del Servicio de Instrumentación Científica de la Universidad de Zaragoza [46].

Los equipos utilizados y sus características son:

- Equipo MPMS (Magnetic Property Measurement System) basado en magnetómetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). Las medidas de imanación DC se realizan por el método de extracción con una sensibilidad de  $10^{-8}$  emu a 2500 Oe. La susceptibilidad AC se mide en amplitudes de campo magnético de  $2 \cdot 10^{-4}$  a 3 Gauss y en el rango de frecuencias de 0.1 Hz a 1 kHz con sensibilidad de  $2 \cdot 10^{-8}$  emu a 0 kOe. El rango de temperaturas de operación es de 1.9 K a 350 K, se pueden alcanzar 400 K sin exceder 2 h a bajos campos magnéticos. Un horno adicional permite alcanzar 800 K. El campo magnético aplicado puede alcanzar 50 kOe.
- Equipo PPMS (Physical Property Measurement System): Las medidas magnéticas en este equipo se han realizado con el sistema ACMS (AC Measurement System) y el sistema VSM (Vibrating Sample Magnetometer) con campo magnético hasta 90 kOe.
  - Las medidas de imanación DC por extracción en el sistema ACMS se realizan con una sensibilidad de  $2.5 \cdot 10^{-5}$  emu para 5 emu; y la susceptibilidad AC, con rango de amplitud de campo magnético AC de 2 mOe a 15 Oe y rango de frecuencias de 10 Hz a 10 kHz, con sensibilidad de  $2 \cdot 10^{-8}$  emu. El rango de temperaturas de operación es de 1.9 a 350 K.
  - Las medidas de imanación en el sistema VSM se realizan con una sensibilidad inferior a  $10^{-6}$  emu. La frecuencia y amplitud de oscilación típicos son 40 Hz y 2 mm. El rango de temperaturas de operación es de 1.9 a 300 K.

## 2.4. Calorimetría de relajación

Las medidas de capacidad calorífica por el método de relajación se han realizado en un equipo PPMS de Quantum Design [45] en el Área de Medidas Físicas del Servicio de Instrumentación Científica de la Universidad de Zaragoza [46]. Este equipo permite medir la capacidad calorífica desde 1.9 a 400 K y en un campo magnético hasta 9 T, con precisión absoluta mejor del 2 %.

La muestra se encuentra adherida a una plataforma con grasa Apiezon para asegurar el buen contacto térmico. La plataforma tiene unas dimensiones de  $3 \times 3 \text{ mm}^2$ , por lo que la dimensión de la muestra tiene que ser inferior, y se encuentra suspendida por 8 hilos del portamuestras. Estos 8 hilos hacen la función por un lado de cables eléctricos de un termómetro y un calentador situados en la plataforma, y por otro lado de conexión térmica entre la plataforma y el portamuestras. El sistema se encuentra en alto vacío,  $0.1 \mu\text{bar}$ , que es controlado por el software.

La capacidad calorífica de la muestra se obtiene midiendo la respuesta térmica de la muestra a la aplicación de un pulso de calor [47, 48]. En la figura 2.1 se muestra el diagrama del flujo de calor entre muestra, plataforma y portamuestras. La muestra de capacidad calorífica  $C_s$  y a temperatura  $T_s$ , se encuentra en contacto térmico con la plataforma, con conductividad térmica  $k_i$ . La plataforma se encuentra a temperatura  $T_p$ , y  $C_a$  es la suma de la capacidad calorífica de la plataforma, la grasa Apiezon, sensores de temperatura y calentadores. La plataforma se encuentra en contacto térmico,  $k_e$ , con el portamuestras, que está a temperatura  $T_0$ . Se aplica un pulso de calor,  $P$ , y cuando la temperatura ha aumentado  $\Delta T$  se deja de aplicar calor (figura 2.2). Estableciendo un balance de energía en la plataforma y en la muestra, las respectivas ecuaciones de conducción del calor son:

$$P = C_a \frac{dT_p}{dt} + k_i(T_p - T_s) + k_e(T_p - T_0) \quad (2.1)$$

$$0 = C_s \frac{dT_s}{dt} + k_i(T_s - T_p) \quad (2.2)$$

Cuando la conductividad térmica entre la muestra y la plataforma es muy alta:  $k_i \gg k_e$  y  $T_s \simeq T_p$ . El balance de energía queda:

$$P = (C_a + C_s) \frac{dT_p}{dt} + k_e(T_p - T_0) \quad (2.3)$$

Cuando se deja de suministrar calor, la muestra y la plataforma se enfriarán a la temperatura del portamuestras siguiendo la ecuación exponencial:

$$T_p(t) = T_0 + (P/k_e) \cdot e^{-t/\tau} \quad (2.4)$$

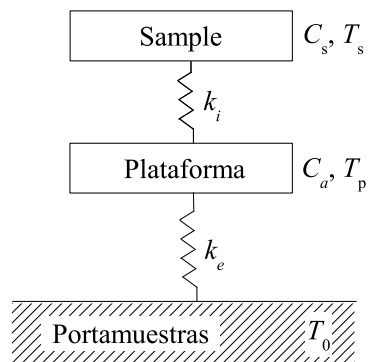


Figura 2.1: Diagrama de flujo de calor en calorimetría por relajación.

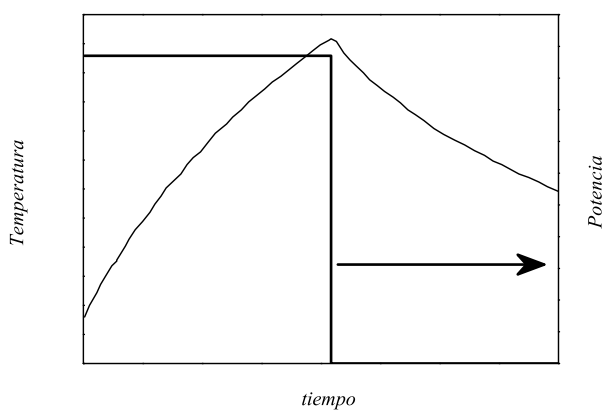


Figura 2.2: Evolución térmica de la temperatura de la muestra y potencia suministrada en la medida de capacidad calorífica por la técnica de relajación.

Midiendo la respuesta térmica de la muestra y la plataforma se puede ajustar a una función exponencial y obtener a partir de  $\tau$ ,  $\tau = (C_s + C_a)/k_e$ , la capacidad calorífica total de la addenda y la muestra. La capacidad calorífica de la muestra se obtiene restando la contribución de la addenda que se ha calibrado previamente.

Cuando el contacto térmico entre la muestra y la plataforma no es muy bueno no se cumple la condición  $k_i \gg k_e$ , por tanto  $T_p \neq T_s$ . La evolución térmica de  $T_p$  es suma de dos funciones exponenciales:

$$T_p(t) = T_0 + A \cdot e^{-t/\tau_1} + B \cdot e^{-t/\tau_2} \quad (2.5)$$

La constante de tiempo  $\tau_2$  es menor que  $\tau_1$ , y corresponde a la relajación térmica de la muestra a la temperatura de la plataforma. El equipo PPMS emplea ambos ajustes, ecuación 2.4 ó 2.5, y decide a cual ajusta mejor la relajación térmica experimental.

## 2.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las medidas se realizaron en un calorímetro comercial DSC Q1000 de TA Instruments del Servicio de Análisis Térmico del Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón [49].

La técnica consiste en mantener dos cápsulas, una vacía (referencia) y otra conteniendo la muestra, a una variación lineal de su temperatura, mientras un sistema de control mantiene las dos cápsulas a la misma temperatura. La diferencia de potencia que hay que suministrar a las dos cápsulas para que estén a la misma temperatura es proporcional a la capacidad calorífica de la muestra.

El equipo dispone de un sistema de refrigeración con nitrógeno líquido, Liquid Nitrogen Cooling System (LNCS), que permite controlar la temperatura desde -180°C hasta 100°C. Las velocidades de medida se encuentran entre 5 y 20°C/min, y la masa mínima de muestra es 5 mg.

Esta técnica de medida de capacidad calorífica no es tan precisa como la calorimetría adiabática ya que es una técnica dinámica, pero tiene la ventaja de la rapidez en realizar las medidas y la pequeña cantidad de muestra necesaria (miligramos), además de alcanzar altas temperaturas que no son accesibles con la instalación de calorimetría adiabática.

## 2.6. Calorimetría adiabática con campo magnético

### 2.6.1. Descripción de la instalación

La instalación en que se han realizado las medidas experimentales es un calorímetro adiabático comercial de Tervis Ltd. [12] que permite medir desde 4.2 K hasta 350 K. La instalación completa de calorimetría adiabática consta de tres partes esenciales: el criostato, la electrónica de medida y un ordenador de control. La instalación se encuentra automatizada para la realización de la medida de capacidad calorífica, mediante un programa de ordenador en lenguaje Pascal implementado en un PC. Con el fin de determinar directamente los parámetros magnetocalóricos,  $\Delta T_S$  y  $\Delta S_T$ , se ha modificado la instalación y el programa para realizar la medida experimental de manera automatizada (Capítulo 3).

La condición adiabática se cumple cuando hay ausencia de intercambio de calor entre la muestra y el entorno. Para cumplir la condición de adiabaticidad se requiere uniformidad en la temperatura del vaso calorimétrico, así como la determinación con precisión de una diferencia de temperatura cero entre muestra y alrededores. El diseño del criostato está orientado a minimizar el intercambio de calor entre la muestra y el entorno, y corregir las posibles fugas de calor que se pudieran producir. Entre los objetivos del diseño se encuentran: minimizar las diferencias de temperatura en la superficie de las pantallas, el vaso calorimétrico y la muestra, y minimizar la fuga de calor entre la pantalla adiabática y la muestra por radiación y por conducción a través de los cables de construcción. La transferencia de calor está gobernada por la geometría, tamaño y forma de los componentes y las propiedades de transferencia de calor, conductividad térmica y emisividad de los materiales empleados. Más información sobre las características de instalaciones de calorimetría se puede encontrar en [39].

El aspecto externo de la instalación de calorimetría adiabática es un tubo de acero inoxidable de pared delgada, de longitud 1056 mm desde su cierre y diámetro 40 mm, que se estrecha en su parte inferior a un diámetro de 22 mm en una longitud de 139 mm. El cierre es una junta tórica, de manera que esta camisa de vacío se retira totalmente, quedando a la vista la estructura del criostato y accesible la parte inferior que es la zona de trabajo y donde se encuentra la muestra. En la figura 2.3 se muestra un esquema del criostato en donde se han enumerado las diferentes partes que se describen a continuación.

El criostato consta de una parte superior en la que se encuentra una válvula de vacío (1), el conector de la electrónica exterior (2) y la salida del capilar (3) de refrigeración que se explica más adelante. Previamente el criostato es

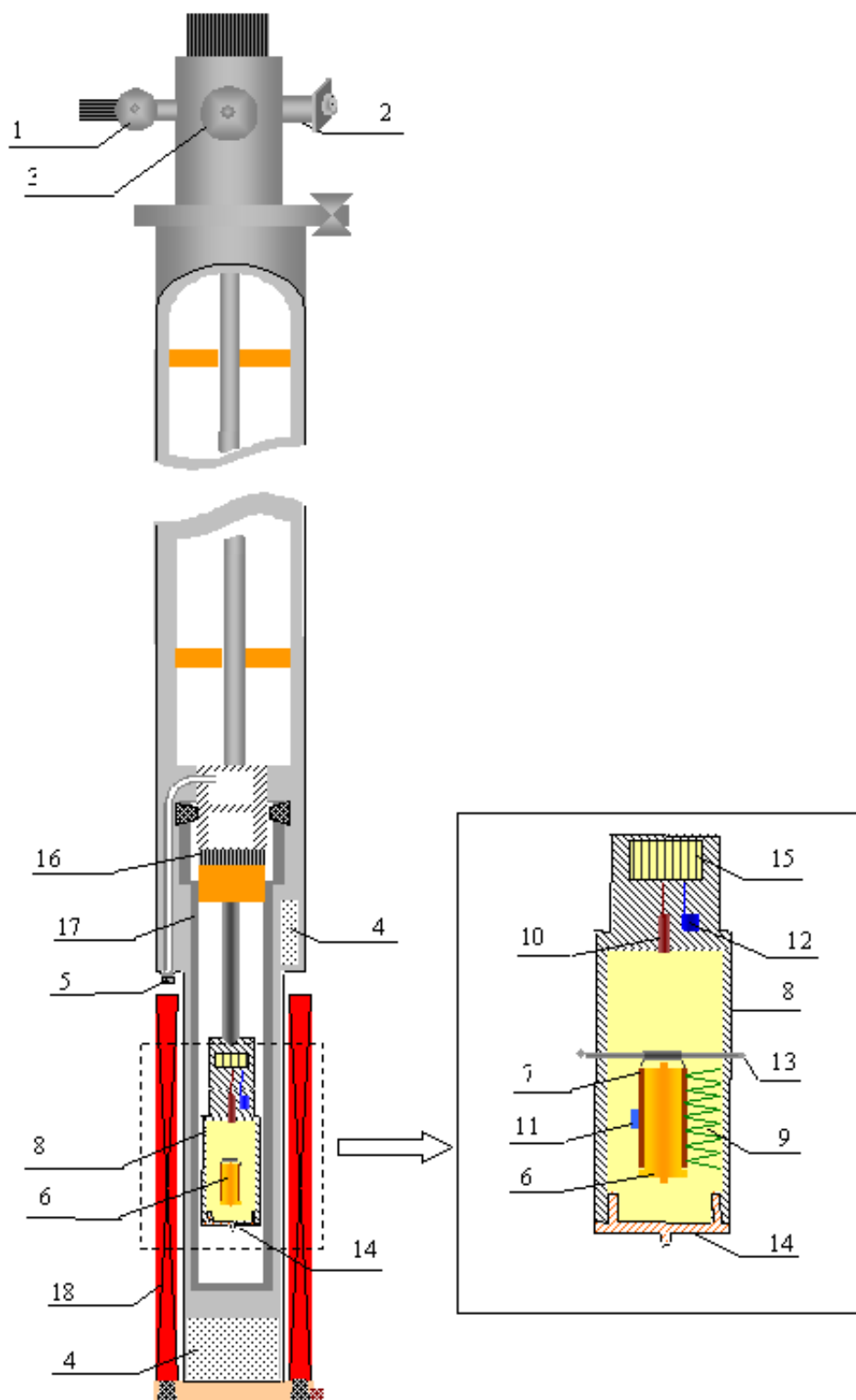


Figura 2.3: Esquema del criostato de la instalación adiabática.

evacuado por la válvula de vacío hasta una presión de  $10^{-1}$  mbar con una bomba rotatoria durante 6 horas (tiempo mínimo de evacuación). El alto vacío es conseguido con carbón vegetal que se encuentra en dos depósitos (4), que actúa como desgasificador al estar a temperatura del nitrógeno líquido o inferior, de manera que no va a ser importante la transferencia de calor por convección.

El criostato es sumergido en un dewar de transporte de líquido criogénico, pudiendo ser nitrógeno o helio, con una apertura de 51 mm, que tiene las ventajas de tener baja evaporación y evitar el trasvase de helio líquido abaratando el coste del experimento. El criostato se enfría únicamente por conducción a través de los cables que lo constituyen, y por radiación, que es despreciable a temperaturas del helio líquido. El criostato se enfría por el flujo de líquido criogénico a través de un capilar que sale al exterior (5) en la parte inferior, donde empieza la parte de menor diámetro. El cierre hermético en la salida del capilar se realiza con dos anillos de hilo de indio, de 1 mm de diámetro, entre dos superficies planas y cerradas mecánicamente con una tuerca.

El vaso calorimétrico (6) consta de dos partes: el cilindro, de dimensiones 5.8 mm de diámetro interior y 11.40 mm de alto; y la tapa de 6.80 mm de diámetro y 0.80 mm de altura. La pared del cilindro es muy delgada, 0.11 mm, y está hecho de cobre libre de oxígeno y alta conductividad térmica. El cierre hermético del vaso calorimétrico se realiza en una cámara especialmente diseñada (figura 2.4(c)). El cierre se efectúa con una arandela de indio (figura 2.4(a)), que se aloja entre el cilindro y la tapa a presión, evacuando previamente en la cámara (figura 2.4(c)) con el cilindro abierto, e introduciendo de 30 a 40 mb de presión de helio gas, que actúa como intercambiador de calor en el interior del vaso calorimétrico.

El vaso calorimétrico se aloja dentro de una camisa térmica (7) de pared muy delgada, de 0.13 mm de espesor, concéntrica a la pantalla adiabática y suspendida de ésta por medio de 8 hilos de Nylon, para reducir la fuga a través de ellos por conducción térmica. Consta de una lámina interior de cobre, 0.03 mm de espesor, sobre la que está enrollado uniformemente un calentador resistivo de manganina de diámetro 0.05 mm, que actúa sobre el vaso calorimétrico y la muestra alojada en su interior. A continuación hay otra lámina de cobre de 0.02 mm de espesor y, por último tiene una capa de poliamida de 0.03 mm de espesor. Entre la camisa térmica y la pantalla adiabática (8) se encuentra un termopar de chromel-constantan (9) con 7 conexiones de cobre en la cara exterior de la camisa térmica y 8 conexiones en la cara interna de la pantalla adiabática, a lo largo del eje cilíndrico. A través de este termopar el sistema de medida controla que la pantalla adiabática y la muestra se encuentren a la misma temperatura. La temperatura de la pantalla adiabática se controla por medio de un termómetro resistivo de platino (10) situado en la parte superior.





Figura 2.4: (a) Esquema del vaso calorimétrico: tapa, arandela de indio (en gris) y cilindro. (b) Fotografía del vaso calorimétrico cerrado. (c) Fotografía de la cámara de sellado del vaso calorimétrico.

A baja temperatura la sensibilidad del termopar y del termómetro de platino disminuye, por lo que se emplea para medir la temperatura de la muestra un termómetro resistivo tipo Cernox<sup>TM</sup> (11), adherido al exterior de la camisa térmica, y otro termómetro resistivo también tipo Cernox<sup>TM</sup> (12), adherido a la pantalla adiabática para medir su temperatura.

Para introducir y extraer el vaso calorimétrico de la camisa térmica, ésta se fija con una aguja (13) que atraviesa transversalmente la pantalla adiabática, para evitar posibles daños en la manipulación.

La pantalla adiabática es cilíndrica y hecha de cobre, para favorecer la conducción térmica en su superficie. Se cierra, asegurando el buen contacto térmico, con una tapa (14) hecha de cobre y con su exterior plateado. Alrededor de la pantalla adiabática se encuentra enrollado uniformemente un calentador resistivo de constantan para variar su temperatura y recubierto de una lámina de papel Mylar que minimiza la fuga de calor por radiación. La pantalla adiabática se encuentra sujeta a un bloque de cobre en donde se encuentran las conexiones eléctricas (15) de la termometría y calentadores, y desde la cual es conducido todo el cableado aislado térmica y eléctricamente.

La pantalla adiabática y el vaso calorimétrico forman parte de una unidad independiente que se conecta a la estructura principal del criostato por medio

de un conector tipo RS 32 (16). Esta unidad es accesible retirando una pantalla exterior (17), que está sujeta a la estructura fija del criostato por medio de tres tornillos. Esta pantalla exterior es cilíndrica y está hecha de cobre. Consta de un calentador resistivo de manganina enrollado uniformemente, recubierto por una lámina de papel Mylar. Se mantiene a una diferencia de temperatura respecto de la pantalla adiabática controlada por un termopar de aleación Cu-Fe y chromel. La temperatura es inferior a la de la pantalla adiabática para que ésta tenga una fuga térmica continua y poder realizar el control de la temperatura por calefacción. Debido a que la diferencia de temperatura entre el líquido criogénico y la muestra puede llegar a ser de centenas de Kelvin, esta pantalla reduce el gradiente de temperatura en los cables, llevándolos a una temperatura próxima a la de la pantalla adiabática, de manera que se disminuyen las fugas térmicas por conducción. La presencia de esta pantalla limita la velocidad de enfriamiento y la temperatura mínima que se puede alcanzar, y se encuentra en contacto con el capilar por donde circula el líquido criogénico.

Tanto la pantalla adiabática como la pantalla exterior actúan como pantallas de radiación, siendo sus características principales: alta conductividad térmica para minimizar las diferencias de temperatura en su superficie, baja emisividad para minimizar la absorción y emisión de calor por radiación, y se controla su temperatura con precisión para evitar fugas de calor no reproducibles.

El cableado de todos los elementos eléctricos es conducido, aislado térmica y eléctricamente, hasta el conector tipo RS 32 del criostato, situado en la parte superior (2).

El campo magnético es suministrado por una bobina superconductora (18) que alcanza hasta 6 T. La bobina se sitúa en la parte inferior del criostato, como se muestra en la figura 2.3, coincidiendo el centro del vaso calorimétrico con el centro de la bobina superconductora. El valor del campo magnético proporcionado por la bobina ha sido calibrado con una sonda Hall como se explica en la sección 3.2.3.

### 2.6.2. Técnicas experimentales

En este apartado describo las diferentes técnicas experimentales que se realizan en la instalación de calorimetría adiabática con campo magnético. La medida de la capacidad calorífica por el método de pulso de calor, por el método dinámico de termogramas, y la determinación de la entalpía global de una transición son técnicas tradicionalmente empleadas.

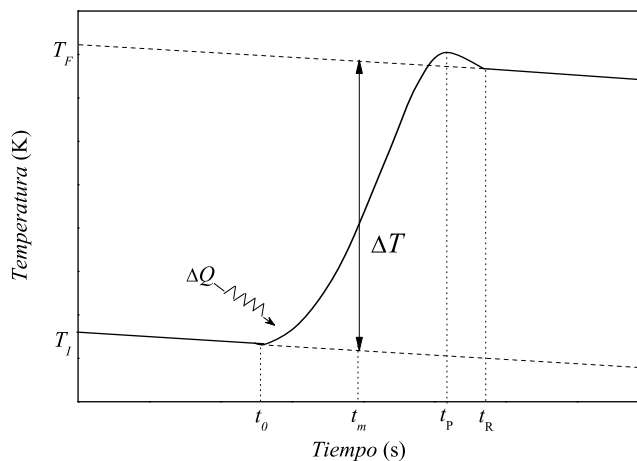


Figura 2.5: Evolución de la temperatura en función del tiempo en un experimento de pulso de calor en calorimetría adiabática.

### CAPACIDAD CALORÍFICA POR PULSO DE CALOR

El método de medida de la capacidad calorífica en la instalación adiabática es la técnica por pulso de calor. Durante un experimento de pulso de calor a presión constante, la definición exacta de capacidad calorífica es:

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2.6)$$

En la práctica es modificada a:

$$C_p \cong \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p \quad (2.7)$$

Donde  $H$  es la entalpía,  $T$  es la temperatura,  $\Delta Q$  es la cantidad de calor introducida al vaso calorimétrico con la muestra en su interior durante el pulso de calor y  $\Delta T$  es el incremento de temperatura del vaso calorimétrico.

En la práctica, la condición de adiabaticidad se considera cuando no hay deriva de la temperatura de la muestra. Se controla con una unidad electrónica PID (proporcional, integrador y derivador). El controlador PID actúa haciendo que la temperatura de la pantalla adiabática siga a la de la muestra, con diferencias menores que 0.01 K en todo el proceso de medida, y compensa las desviaciones positivas y negativas con la parte de integración.

En cada medida de un experimento de pulso de calor semiadiabático hay 4 períodos como se muestra en la figura 2.5. Inicialmente hay un periodo de

equilibrio térmico entre el vaso calorimétrico conteniendo la muestra y la pantalla adiabática ( $t < t_0$ ). En este periodo el calentador del vaso calorimétrico no actúa, y el equilibrio térmico es mantenido por el calentador de la pantalla adiabática, que sigue la temperatura del vaso calorimétrico mediante el controlador PID. La evolución temporal de la temperatura es una deriva inferior a 0.1 K/h. El segundo periodo se inicia cuando el calentador del calorímetro empieza a actuar, es el periodo de pulso de calor ( $t_0 < t < t_P$ ), aportando una cantidad de energía  $\Delta Q$ . La temperatura aumenta rápidamente como respuesta al calor suministrado. El tercero es el período de relajación, que comienza cuando el calentador del vaso calorimétrico se desactiva por completo ( $t_P$ ), y durante este tiempo ( $t_P < t < t_R$ ) el calor se distribuye dentro del vaso calorimétrico. Durante el tiempo de relajación, la muestra alcanza el equilibrio térmico interno, que depende de la propia conductividad térmica de la muestra; y equilibrio externo con el vaso calorimétrico. Por último, el periodo de equilibrio final empieza cuando ya se ha alcanzado por completo el equilibrio térmico y se caracteriza, como en el periodo inicial, por tener una deriva térmica inferior a 0.1 K/h.

Las medidas de temperatura y tiempo en los períodos inicial y final permiten una extrapolación lineal del comportamiento de la temperatura a un tiempo medio,  $t_m$ , en el que se ha suministrado la mitad de la energía total. Se calculan las temperaturas en los períodos inicial y final en el tiempo  $t_m$ , para determinar el aumento de temperatura producido:

$$\Delta T = T_F - T_I \quad (2.8)$$

La temperatura media,  $T_m$ , que es la temperatura en la que se mide la capacidad calorífica, se define como:

$$T_m = (T_I + T_F)/2 \quad (2.9)$$

Conocido el calor suministrado,  $\Delta Q$ , y el aumento de temperatura,  $\Delta T$ , se obtiene la capacidad calorífica total a partir de la ecuación 2.7.

Para obtener la capacidad calorífica de la muestra hay que restar la contribución de la instalación vacía con el vaso calorimétrico. La calibración de la instalación con vaso calorimétrico cerrado con una arandela de indio y helio gas en su interior, se realizó en una medida independiente sin muestra y se detalla en la sección 2.6.3. En la capacidad calorífica total se puede tener una contribución de la addenda, debida a pequeñas diferencias de la masa de indio de la arandela y de cobre, por ejemplo si se utiliza otro vaso calorimétrico u otra tapa, respecto a la calibración. Conocida la diferencia de masa se puede obtener su contribución a la capacidad calorífica total y restarla.

**TERMOGRAMA**

La medida de capacidad calorífica por la técnica de pulso de calor es un método estático. Este método tiene sus limitaciones en la determinación de la forma de picos, sobre todo en transiciones de primer orden, que debido a la dinámica de la transformación pueden presentar relajaciones muy largas, disminuyendo la precisión de la determinación de la capacidad calorífica en la transición. Una alternativa para una determinación más precisa de la forma del pico es un método dinámico, los termogramas de calentamiento y enfriamiento, sin campo magnético o con un campo magnético constante aplicado. Además esta técnica permite realizar medidas en calentamiento y en enfriamiento, y por tanto determinar la histeresis térmica de la transición de fase.

Durante la medida se mantiene una diferencia constante de temperatura,  $\Delta T$ , entre la muestra y la pantalla adiabática. Entonces la muestra se calienta o enfría por radiación y conducción a través de los cables, registrándose la evolución de la temperatura de la muestra frente al tiempo,  $T(t)$ . El flujo de calor en función de la capacidad calorífica y la evolución temporal de la temperatura es:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dQ}{dT} \frac{dT}{dt} = C_{p,B} \frac{dT}{dt} \quad (2.10)$$

El flujo de calor viene dado por un término de conducción de calor, directamente proporcional a la diferencia de temperatura, y un término de radiación entre las superficies:

$$\frac{dQ}{dt} = A\Delta T + D' \left[ (T + \Delta T)^4 - T^4 \right] \cong (A + DT^3)\Delta T \quad (2.11)$$

Las velocidades de calentamiento y enfriamiento son lentas, entre 0.5 y 2 mK/s, para asegurar el cuasi-equilibrio térmico, y el valor de la temperatura es registrado automáticamente cada 10 s. La derivada de la temperatura respecto al tiempo es calculada para cada punto ajustando a una recta una ventana de puntos a su alrededor. Las constantes  $A$  y  $D$  son calculadas tomando dos valores de  $C_{p,B}$  obtenidos por el método de pulso de calor a dos temperaturas fuera de la transición, donde las medidas estáticas y dinámicas deberían coincidir, y  $D$  es prácticamente constante si  $\Delta T$  es pequeño. La capacidad calorífica de la muestra se obtiene restando al valor obtenido del termograma, la contribución del vaso calorimétrico y addenda (sección 2.6.3).

En la figura 2.6(a) se han representado los termogramas de calentamiento (línea continua) y enfriamiento (línea discontinua) sin campo magnético del compuesto MnAs (capítulo 5). El cambio de pendiente tendiendo a cero corresponde a la transición de primer orden con calor latente, ocurriendo a diferente temperatura en enfriamiento y calentamiento, observándose la histeresis térmica.

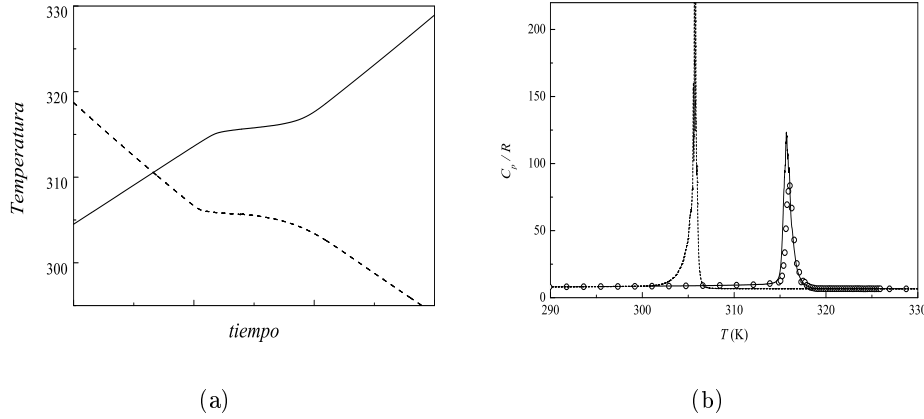


Figura 2.6: (a) Variación de la temperatura en función del tiempo en un termograma de calentamiento (línea continua) y de enfriamiento (línea discontinua) sin campo magnético del compuesto MnAs. (b) Capacidad calorífica sin campo magnético del compuesto MnAs: medidas por pulso de calor (símbolos) y obtenida de los termogramas de calentamiento (línea continua) y enfriamiento (línea discontinua).

El termograma de calentamiento se puede realizar también por calefacción eléctrica. Se suministra una potencia constante,  $P$ , mediante el calentador del vaso calorimétrico, de manera que la velocidad de calentamiento se encuentre entre 0.5 y 2 mK/s. La obtención de la capacidad calorífica es directa si la potencia suministrada y la evolución temporal de la temperatura son conocidas.

$$\frac{dQ}{dt} = P = C_{p,B} \frac{dT}{dt} \quad (2.12)$$

Debido al carácter dinámico del termograma hay un pequeño gradiente de temperatura entre el vaso calorimétrico y la muestra, que depende de la capacidad calorífica de la muestra y de su conductividad térmica. La transferencia de calor del vaso calorimétrico a la muestra será por conducción a través del gas de intercambio. Suponiendo que la temperatura del vaso calorimétrico es  $T_1$  y la temperatura en el centro de la muestra es  $T_2$ , determinamos a continuación la magnitud de esta diferencia entre ambas temperaturas. Estableciendo un balance de energía entre el vaso calorimétrico y la muestra:

$$\rho_m C_{p,m} \frac{\partial T_2}{\partial t} = \frac{k_m}{A} (T_1 - T_2) \quad (2.13)$$

El primer término de la ecuación corresponde a la energía almacenada por la muestra, donde  $\rho_m$  es la densidad de la muestra en  $\text{kg}/\text{m}^3$ ,  $C_{p,m}$  es la capacidad calorífica de la muestra en  $\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$ , y  $\partial T_2/\partial t$  es la velocidad de variación de la temperatura de la muestra. El segundo término es el calor transferido por

unidad de superficie por conducción del vaso calorimétrico a la muestra, que es proporcional a la diferencia de temperatura entre vaso calorimétrico y muestra, donde  $k_m$  es la conductividad térmica de la muestra y  $A$  es el área efectiva de transferencia de calor. Dado que la velocidad de enfriamiento de la muestra y el vaso calorimétrico es la misma, la diferencia de temperatura entre el vaso calorimétrico y la muestra es:

$$(T_1 - T_2) = \tau \frac{\partial T_1}{\partial t} \quad (2.14)$$

donde  $\tau = \rho C_{p,m} A / k$  representa el tiempo de relajación térmica de la muestra. Por tanto, la diferencia de temperatura que existe entre el vaso calorimétrico y la muestra depende de las propiedades térmicas de la muestra y de la velocidad de calentamiento o enfriamiento. Para una determinada muestra, este desequilibrio térmico puede ser comprobado empleando diferentes velocidades. Por ejemplo, para una medida experimental de un termograma con una velocidad media de 1 mK/s y una muestra con tiempo de relajación igual a 50 s, la diferencia de temperatura entre vaso calorimétrico y muestra será de 50 mK.

En todo caso la histéresis térmica puede obtenerse experimentalmente haciendo varios termogramas de calentamiento y enfriamiento a diferentes velocidades y extrapolando las temperaturas de transición a velocidad cero.

### **ENTALPÍA GLOBAL DE LA TRANSICIÓN**

La entalpía global de la transición es medida suministrando calor a la muestra durante un período largo de tiempo, aproximadamente 2 h, en condiciones adiabáticas, haciendo que el compuesto pase completamente la transición de fase. El procedimiento es similar a un termograma de calefacción, pero suministrando una potencia mucho mayor, de modo que la muestra no está en equilibrio en los puntos intermedios pero se minimiza el error en la potencia suministrada y las pérdidas por falta de aislamiento térmico, ya que no hay relajaciones intermedias. Midiendo la energía suministrada y las temperaturas de equilibrio anterior y posterior al calentamiento, se obtiene la entalpía de la transición entre esas dos temperaturas. Este valor es comparado con el obtenido por integración de la capacidad calorífica medida por pulso de calor y termogramas.

### 2.6.3. Calibración de la instalación

En primer lugar en el proceso de calibrado de la instalación se realizó la calibración de la termometría.

Se realizó una medida de la capacidad calorífica del criostato sin muestra, únicamente con el vaso calorimétrico sellado con una arandela de indio y helio gas en su interior, necesaria para obtener por sustracción la capacidad calorífica de la muestra y hacer correcciones.

La calibración de la instalación se realizó midiendo dos compuestos estándar, el zafiro sintético,  $\alpha$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y el cobre libre de oxígeno y alta conductividad térmica (OFHC), y comparando las medidas realizadas con valores dados por otros autores.

#### CALIBRACIÓN DE LA TERMOMETRÍA

La instalación de calorimetría adiabática como se ha descrito en la sección 2.6.1 utiliza 5 sensores de temperatura: tres termómetros y dos termopares.

La calibración del termopar de chromel-constantan situado entre la pantalla adiabática y el vaso calorimétrico se ha tomado de la bibliografía [50], y se ha realizado un ajuste polinómico de los datos para introducirlo en el fichero de configuración del programa de medida. La calibración del termopar de aleación Cu-Fe y chromel entre la pantalla adiabática y la pantalla exterior venía ya introducida en el programa de medida y no la hemos realizado pues esa diferencia de temperatura no es necesario conocerla con precisión.

La calibración de los tres termómetros se ha realizado con la propia instalación, encontrándose los sensores de temperatura en sus lugares de operación. Se ha realizado empleando como termómetro patrón un termómetro resistivo de Rh-Fe, tipo RF-100U-BC, que había sido calibrado previamente desde 4.58 a 349.83 K [51].

Los tres termómetros son resistivos, divididos en dos grupos según varía su resistencia eléctrica con la temperatura. Uno de ellos es un termómetro resistivo de platino, con coeficiente de temperatura positivo; y los otros dos son termómetros resistivos tipo Cernox<sup>TM</sup> con coeficiente de temperatura negativo.

Cada sensor de temperatura dispone de cuatro hilos, dos para el circuito de intensidad y dos para el de voltaje. Debido a las características diferentes de los termómetros, se emplean dos circuitos con intensidades diferentes, ya que si la intensidad que alimenta un determinado termómetro es elevada para él, puede producirse un autocalentamiento del sensor que da una medida falsa de la temperatura. Un circuito lo forman el termómetro patrón de Rh-Fe





Figura 2.7: Fotografía del bloque macizo de cobre utilizado en la calibración de los termómetros.

conectado en serie con el termómetro resistivo de platino, mientras que los dos termómetros tipo Cernox<sup>TM</sup> están conectados en serie formando otro circuito eléctrico.

El termómetro patrón se aloja dentro de un bloque macizo de cobre libre de oxígeno y alta conductividad térmica. El extremo donde se aloja el termómetro tiene la forma y dimensiones del vaso calorimétrico, 5.91 mm de diámetro exterior y 11.40 mm de alto, con un alojamiento en su interior para el termómetro patrón (figura 2.7), el cual va adherido con Apiezon T para asegurar el buen contacto térmico. La pieza hace la función de tapa de la pantalla adiabática, como se observa en la figura 2.7, saliendo los hilos eléctricos del termómetro por el centro de la tapa y se encuentran fijados a la parte exterior con barniz GE-7031, para asegurar que están a la misma temperatura que la pieza de cobre. Los hilos eléctricos se conducen hasta las conexiones eléctricas indicadas con el número 15 en la figura 2.3 aislados térmica y eléctricamente. En la parte inferior de la pieza de cobre hay una lámina de fibra de vidrio, aislante eléctrico, que evita el contacto con la pantalla exterior.

Las medidas experimentales se realizan con la electrónica de la instalación y un programa en lenguaje Pascal implementado en un PC. El programa mide las resistencias de los termómetros a una temperatura fija estable mientras se realiza la siguiente secuencia de toma de datos:

1. Medida de la resistencia del termómetro patrón y cálculo de la temperatura correspondiente con los coeficientes del ajuste de la temperatura en función de la resistencia [51], que se han introducido en el fichero de configuración del programa.
2. Medida de la resistencia del termómetro resistivo de platino que se encuentra situado en la pantalla adiabática.

3. Medida de la resistencia del termómetro patrón.
4. Medida de la resistencia del termómetro tipo Cernox<sup>TM</sup> que está en la camisa térmica de alojamiento del vaso calorimétrico.
5. Medida de la resistencia del termómetro tipo Cernox<sup>TM</sup> que se encuentra en la pantalla adiabática.
6. Por último, se mide la resistencia del termómetro patrón y se calcula la temperatura correspondiente con los coeficientes del fichero de configuración.

Las temperaturas intermedias entre la inicial y la final del patrón son asignadas por interpolación lineal entre la primera y la última del termómetro patrón en el tiempo de medida.

Obtenida la temperatura en función de la resistencia de un sensor de temperatura, se realiza un ajuste por mínimos cuadrados de los datos experimentales.

El tipo de ajuste empleado es un polinomio logarítmico doble en un solo rango de resistencia,

$$\ln(T) = \sum_{i=1}^n A_i \left[ \ln \left( \frac{R - TL}{FS} \right) \right]^i \quad (2.15)$$

La curva de ajuste debe ser tal que la derivada  $dT/dR$  varíe suavemente con la temperatura ya que cualquier anomalía en ella se refleja como una anomalía aparente en la capacidad calorífica experimental. En los sensores resistivos  $dT/dR$  depende de la geometría, por lo que se da la sensibilidad adimensional,  $S_D$ , que es un parámetro específico del material:

$$S_D = \left( \frac{T}{R} \right) \left( \frac{dR}{dT} \right) \quad (2.16)$$

A continuación se presentan los datos experimentales y el resultado del ajuste de los tres termómetros.



Figura 2.8: Imagen de termómetros resistivos de platino de Lake Shore Cryotronics [52]. El termómetro tipo PT-103 es el utilizado en la instalación adiabática.

### TERMÓMETRO DE PLATINO

El termómetro de platino es del tipo PT-103 de Lake Shore Cryotronics [52] con encapsulado de forma cilíndrica (figura 2.8), y está situado en la pantalla adiabática, indicado con el número 10 en la figura 2.3. Las especificaciones dadas por el fabricante indican que los termómetros resistivos de platino presentan alta capacidad de repetición y su sensibilidad decrece rápidamente por debajo de 30 K.

Se ha obtenido experimentalmente la temperatura en función de la resistencia desde 4.2 hasta 350 K. Debido a sus características se ha realizado el ajuste a un polinomio logarítmico doble de los datos experimentales entre 27 y 350K (figura 2.9(a)). La desviación de los puntos experimentales respecto de la curva de ajuste es inferior a 12 mK (figura 2.9(b)). La derivada del polinomio de ajuste (figura 2.9(c)) es una función suave de la temperatura, que no presenta ni anomalías ni variaciones bruscas. La sensibilidad adimensional del termómetro calculada con el polinomio de ajuste se representa en la figura 2.9(d), siendo la curva típica de la sensibilidad adimensional de los termómetros resistivos de platino que tiende a un valor constante de 1 a alta temperatura [52], y tomando en los puntos fijos estándar el valor 1.61 a 77.35 K y 1.07 a 273.15 K (símbolos en la figura 2.9(d)).

### TERMÓMETROS TIPO CERNOX<sup>TM</sup>

Cernox es el nombre comercial de un termómetro de nitróxido de zirconio fabricado por Lake Shore Cryotronics [53]. Los dos termómetros son del tipo CX-SD, cuyo encapsulado hermético es tipo SD, lo que hace que el termómetro sea más resistente (figura 2.10). Dependiendo del modelo varía el rango de temperaturas en donde se puede utilizar, pero, en general, con los termómetros

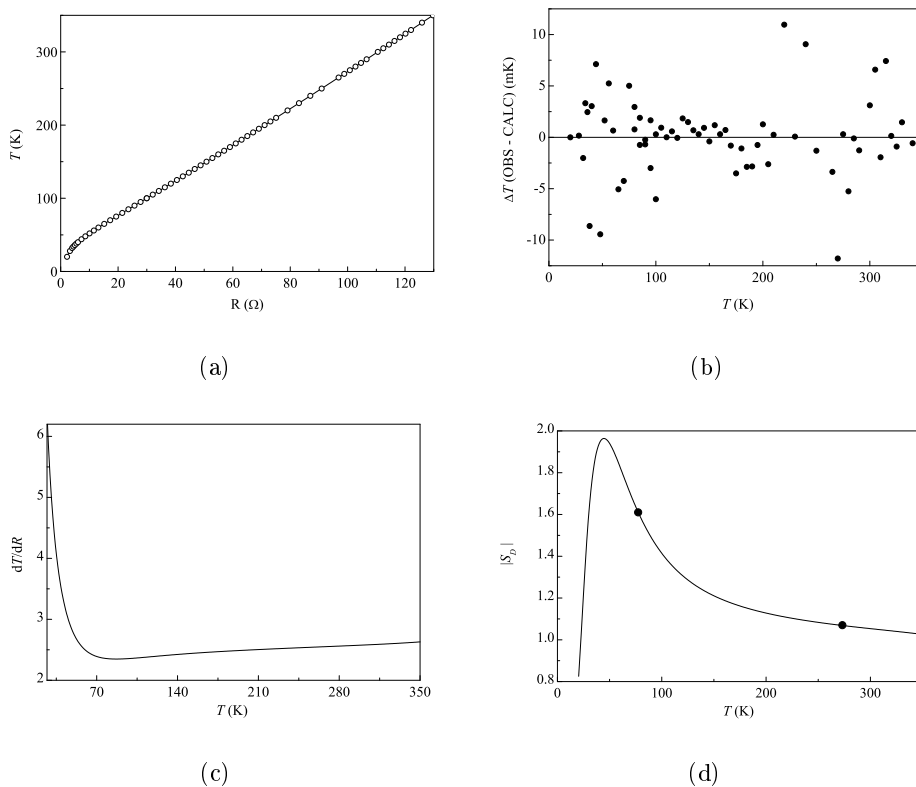


Figura 2.9: Resultados de la calibración del termómetro resistivo de platino PT-103: (a) Curva de calibración: puntos experimentales en círculos y curva de ajuste en línea continua. (b) Desviación de los puntos experimentales respecto de la curva de ajuste. (c) Derivada de la función de ajuste de la temperatura respecto de la resistencia en función de la temperatura. (d) Sensibilidad adimensional calculada a partir de la función de ajuste.

tipo Cernox<sup>TM</sup> se puede medir desde 0.1 hasta 420 K [52].

Los termómetros tipo Cernox<sup>TM</sup> presentan alta sensibilidad a bajas temperaturas, variando fuertemente la temperatura con la resistencia en un rango pequeño de ésta, y su estabilidad disminuye conforme aumenta la temperatura. Uno de los termómetros tipo Cernox<sup>TM</sup> está situado en la pantalla adiabática y el otro en la camisa térmica que aloja al vaso calorimétrico.

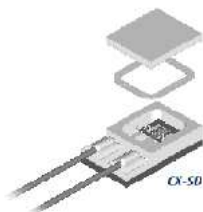


Figura 2.10: Imagen de un termómetro tipo Cernox<sup>TM</sup> con encapsulado SD de Lake Shore Cryotronics [52].

### 1. *Termómetro tipo Cernox<sup>TM</sup> situado en la pantalla adiabática*

El termómetro tipo Cernox<sup>TM</sup> situado en la pantalla adiabática está indicado con el número 12 en la figura 2.3. Se ha obtenido experimentalmente la temperatura en función de la resistencia desde 4.2 hasta 350 K. Debido a sus características y a que a partir de 100 K se observó que disminuía la estabilidad en la medida experimental, se ha realizado el ajuste a un polinomio logarítmico doble de los datos experimentales entre 4.2 y 100 K (figura 2.11(a)) siendo la desviación de los puntos experimentales respecto de la curva de ajuste inferior a 10 mK (figura 2.11(b)). Se ha obtenido la derivada analítica del polinomio de ajuste de manera que se ha comprobado que es una función suave de la temperatura (figura 2.11(c)). La sensibilidad adimensional (figura 2.11(d)) se ha obtenido a partir del polinomio de ajuste, y toma el valor -1.21 a 4.2 K y -0.69 a 77.35 K, valores típicos de los termómetros Cernox<sup>TM</sup>.

### 2. *Termómetro tipo Cernox<sup>TM</sup> situado en la camisa térmica*

El termómetro tipo Cernox<sup>TM</sup> situado en la camisa térmica está indicado con el número 11 en la figura 2.3. Las medidas experimentales de temperatura en función de la resistencia se realizaron entre 4.2 y 350 K. A partir de 150 K la estabilidad del termómetro disminuye mucho por lo que se ha realizado el ajuste a un polinomio logarítmico doble entre 4.2 y 150 K (figura 2.12(a)). La desviación de los puntos experimentales respecto de la curva de ajuste es inferior a 11 mK (figura 2.12(b)) en todo el rango de temperatura en que se ha realizado el ajuste polinómico. La derivada analítica del polinomio de ajuste es una función suave de la temperatura (figura 2.12(c)). La sensibilidad adimensional (figura 2.12(d)) toma el valor -1.19 a 4.2 K y -0.68 a 77.35 K, que son valores típicos de los termómetros Cernox<sup>TM</sup>.

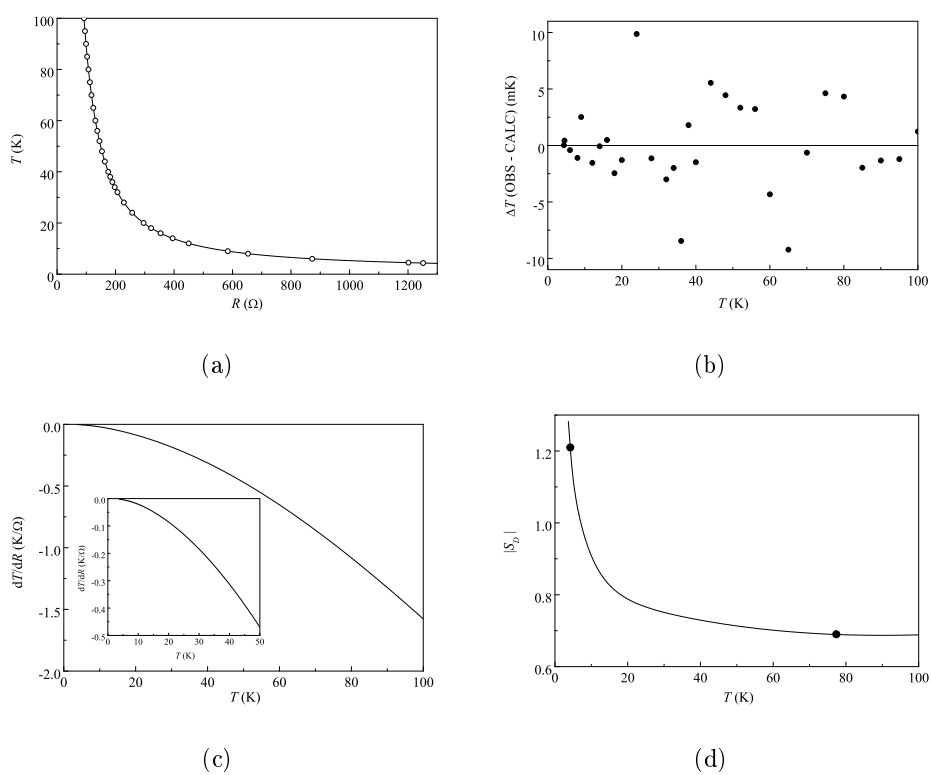


Figura 2.11: Resultados de la calibración del termómetro tipo Cernox<sup>TM</sup> situado en la pantalla adiabática: (a) Curva de calibración: puntos experimentales en círculos y función de ajuste en línea continua. (b) Desviación de los puntos experimentales respecto de la curva de ajuste. (c) Derivada de la función de ajuste de la temperatura respecto de la resistencia en función de la temperatura. (d) Sensibilidad adimensional.

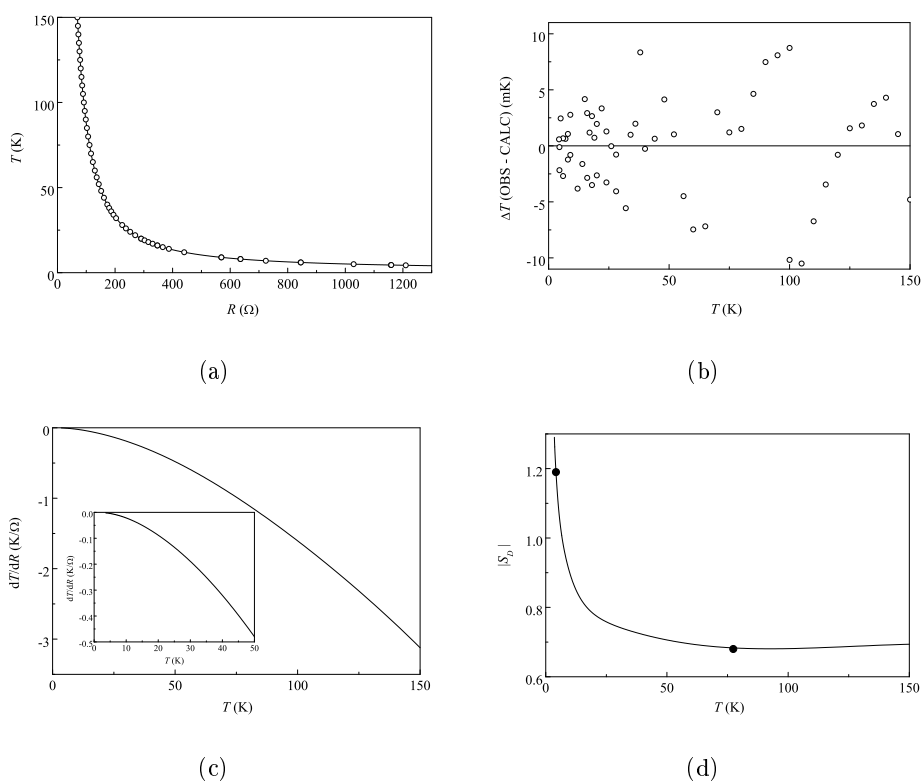


Figura 2.12: Resultados de la calibración del termómetro tipo Cernox<sup>TM</sup> situado en la camisa térmica que aloja al vaso calorimétrico: (a) Curva de calibración: puntos experimentales en círculos y función de ajuste en línea continua. (b) Desviación de los puntos experimentales respecto de la curva de ajuste. (c) Derivada de la función de ajuste de la temperatura respecto de la resistencia en función de la temperatura. (d) Sensibilidad adimensional.

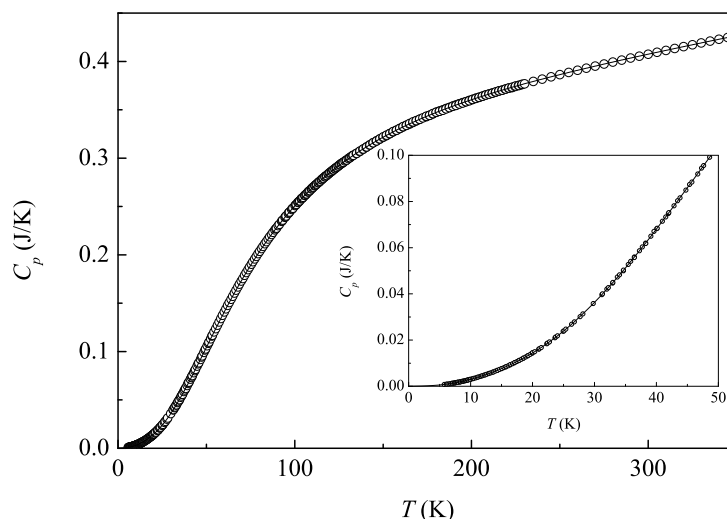
CALORÍMETRO VACÍO

Figura 2.13: Capacidad calorífica del calorímetro vacío: puntos experimentales (círculos) y curva ajustada por polinomios ortogonales (línea continua). En el cuadro interno se detalla la zona de baja temperatura.

Se midió la capacidad calorífica de la instalación con el vaso calorímetro sin muestra, cerrado con una arandela de indio de 13.69 mg y una presión en su interior de 33 mb de helio gas. Los puntos experimentales se representan en la figura 2.13, junto con la curva suave a la que se han ajustado por el método de mínimos cuadrados a polinomios ortogonales. Para el ajuste se ha tomado una curva suave entre 230 y 350 K, ya que las desviaciones de los puntos experimentales presentaban una ligera disminución de la capacidad calorífica alrededor de 300 K que no es real. En la figura 2.14 se han representado las desviaciones de los puntos experimentales respecto de la curva ajustada (círculos), junto con las estimaciones del 0.1 % y 0.5 % de la capacidad calorífica total. Los triángulos en esta figura corresponden a las desviaciones de los puntos experimentales respecto de la curva ajustada entre 230 y 350 K. La función de ajuste será la que se restará de los datos experimentales de capacidad calorífica total cuando se mida una muestra.

La cantidad de helio gas introducida en el vaso calorimétrico que actúa como gas de intercambio de calor tiene una contribución muy pequeña a la capacidad calorífica total. En la medida experimental de capacidad calorífica del vacío se introdujo una presión de 33 mb de Helio gas, que por estar el vaso



calorimétrico sin muestra el helio gas ocupa todo el volumen. La masa de gas helio que aproximadamente hay dentro del vaso calorimétrico es  $1.6 \mu\text{g}$  y su capacidad calorífica es  $0.0033 \%$  de la del calorímetro vacío a  $100 \text{ K}$ , y  $0.002 \%$  a  $350 \text{ K}$ .

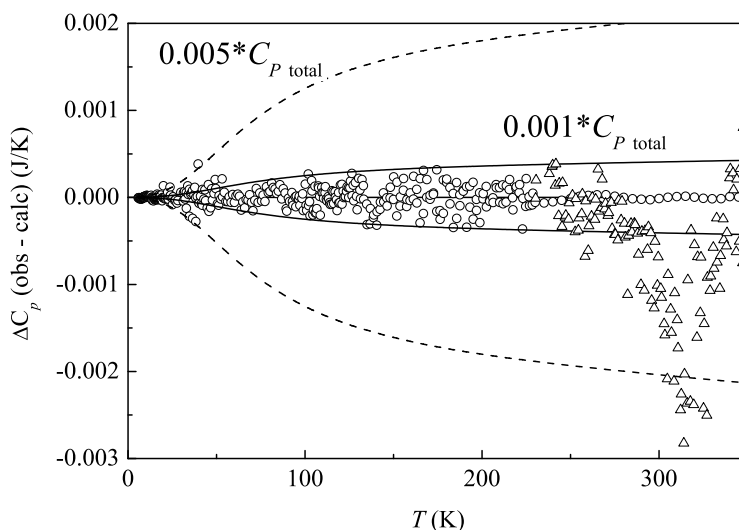


Figura 2.14: Calibración con el vaso calorimétrico vacío: desviación de los puntos experimentales respecto de la curva de ajuste.

### ZAFIRO SINTÉTICO

Se ha medido en el calorímetro adiabático la capacidad calorífica del zafiro sintético, que es un compuesto estándar de calibración en calorimetría [54]. La masa de zafiro sintético medida ha sido  $0.51788 \text{ g}$ . Las medidas se realizaron en la región de temperatura de  $80$  a  $350 \text{ K}$  ya que la capacidad calorífica del zafiro disminuye rápidamente al disminuir la temperatura. En la figura 2.15 se representa la capacidad calorífica del zafiro sintético una vez restada la contribución del vacío y la addenda de indio. En la figura 2.16 se representa la desviación de la capacidad calorífica observada del zafiro sintético respecto de los valores dados en [54], junto con el límite de precisión estimado del  $0.4 \%$  (línea continua) calculado como:

$$S = 0.4 \frac{C_{p.total}}{C_p(\alpha\text{Al}_2\text{O}_3)} \quad (2.17)$$

Los resultados muestran que la precisión absoluta de las medidas está den-

tro del límite de precisión del 0.4 %. El error sistemático de los puntos experimentales respecto a los valores de [54] es inferior al 0.5 % entre 80 y 200 K, y se encuentra entre el 0.5 % y el 0.8 % entre 200 y 350 K.

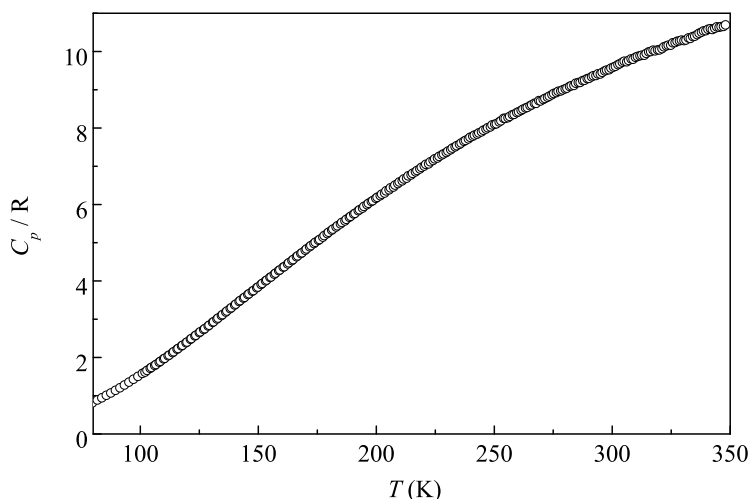


Figura 2.15: Capacidad calorífica del zafiro sintético  $\alpha$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### **COBRE LIBRE DE OXÍGENO Y ALTA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA**

Se ha medido en la instalación adiabática una muestra de cobre libre de oxígeno y alta conductividad térmica (OFHC) que también es un compuesto estándar en calorimetría [55]. La masa de muestra de cobre medida ha sido 1.01438 g. La medida de capacidad calorífica se realizó en todo el rango de temperaturas de operación de la instalación, de 4.2 a 350 K.

En la figura 2.17 se han representado las medidas experimentales de la capacidad calorífica. Se ha determinado la diferencia de los datos experimentales respecto a los valores tabulados [55], que se representa en la figura 2.18 junto al límite de precisión estimado del 0.5 % (como en la ecuación 2.17). Los resultados muestran que a temperaturas superiores a 35 K la precisión absoluta de las medidas está dentro del 0.5 % y el error sistemático de los puntos experimentales respecto a los valores de [55] es inferior al 1 %. A temperaturas inferiores a 35 K algunos puntos superan el límite del 0.5 % y su error sistemático supera el  $\pm 2$  %.

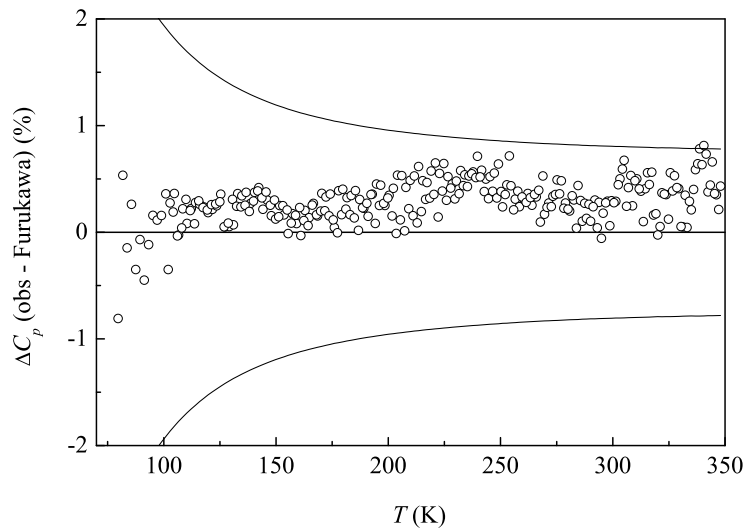


Figura 2.16: Desviación de las medidas experimentales de la capacidad calorífica del  $\alpha$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  respecto a los valores dados en [54]. En línea continua la estimación del límite de precisión del 0,4 %.

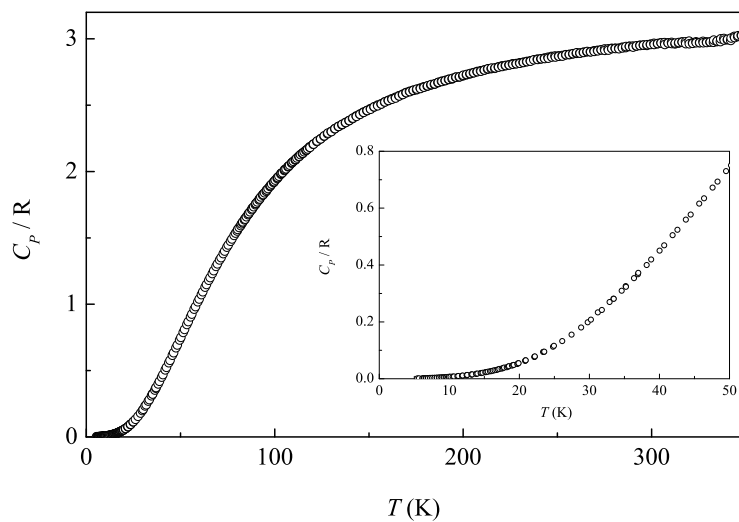


Figura 2.17: Capacidad calorífica del cobre. En el cuadro interno se detalla la zona de baja temperatura.

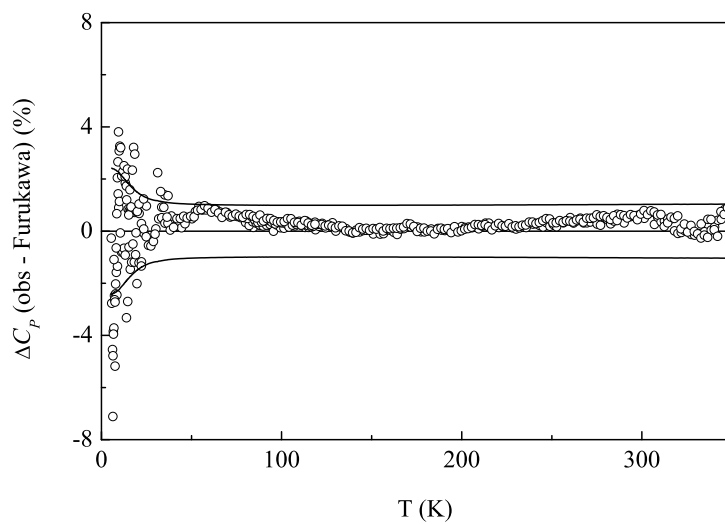


Figura 2.18: Desviación de los puntos experimentales de la capacidad calorífica del cobre respecto de los valores dados en [55]. En línea continua se ha representado el límite de precisión en la medida total del 0.5 %.

## Capítulo 3

# Determinación experimental de los parámetros de efecto magnetocalórico

Las imprecisiones en la determinación indirecta de los parámetros del efecto magnetocalórico, ya sea a partir de medidas de imanación o de capacidad calorífica, hace necesaria una técnica que permita determinarlos de manera directa y que evite tales errores.

Hemos modificado una instalación adiabática para medir directamente la variación adiabática de temperatura,  $\Delta T_S$ , y la variación isoterma de entropía,  $\Delta S_T$ . Además, se ha desarrollado una nueva técnica experimental, los ciclos adiabáticos de campo magnético, que dan información de la evolución térmica de la muestra en torno a una transición de primer orden.

Para determinar con precisión los parámetros de efecto magnetocalórico se ha realizado una calibración de la termometría en campo magnético ya que sus variaciones no son despreciables (Sección 3.2.1).

A temperaturas inferiores a 20 K el vaso calorimétrico y las capas conductoras de la camisa térmica experimentan un aumento de su temperatura al encontrarse en un campo magnético variable debido a la inducción de corrientes de Foucault. El aumento de temperatura debido a esta corriente inducida ha sido medido, y se ha determinado el calor disipado para eliminar su contribución en las medidas experimentales (Sección 3.2.2).

El valor del campo magnético proporcionado por la bobina superconductora y su homogeneidad han sido determinados mediante una sonda Hall (Sección 3.2.3).

## 3.1. Técnicas experimentales

### 3.1.1. Variación adiabática de temperatura

La variación adiabática de temperatura es medida al aplicar o quitar cuasi-estáticamente un campo magnético. La pantalla adiabática se mantiene a la misma temperatura que la muestra mediante el control de la unidad electrónica PID, que proporciona un aislamiento térmico con una deriva inferior a 0.1 K/h a campo constante y sin suministro de calor externo a la muestra. El método es similar al método de pulso de calor para medir la capacidad calorífica pero, en lugar de aplicar calefacción externa, se aplica o quita un campo magnético. La variación del campo magnético se realiza a una velocidad típica de 36 mT/s y se espera de 2 a 3 min para asegurar el equilibrio térmico a campo magnético constante. El incremento de temperatura es obtenido extrapolando la evolución térmica a campo magnético inicial,  $B_1$ , y final,  $B_2$ , al tiempo medio de la variación del campo magnético (figura 3.1). A una determinada temperatura a campo magnético cero, la temperatura del sistema experimenta una variación:

$$\Delta T_{exp} = T_{2,exp} - T_{1,exp} \quad (3.1)$$

En la figura 3.2 se representa como ejemplo típico una medida experimental del incremento de temperatura en el gadolinio aplicando el campo magnético en incrementos sucesivos. El incremento de temperatura se calcula para cada incremento de campo magnético y se suman las contribuciones sucesivas para obtener el incremento de temperatura debido a una variación de campo desde 0 T hasta el valor final,  $B_2 = 1.5$  T, 3 T, 5 T ó 6 T.

La medida experimental se hace variando el campo magnético de manera que la temperatura de la muestra aumente y se mantenga el control adiabático durante la variación del campo magnético. Si la temperatura del compuesto aumenta al aplicar un campo magnético (efecto magnetocalórico normal,  $\Delta T_S > 0$  y  $\Delta S_T < 0$ ) entonces la medida se realiza en esa dirección (figura 3.2), ya que al quitar el campo magnético el control adiabático puede perderse a temperaturas en que  $\Delta T_{exp}$  tenga un valor alto, debido a la limitada capacidad de la pantalla adiabática de enfriarse por contacto con el baño térmico externo. Por el contrario, si la temperatura disminuye al aplicar un campo magnético (efecto magnetocalórico inverso,  $\Delta T_S < 0$  y  $\Delta S_T > 0$ ), entonces la medida se realiza comenzando con el valor máximo del campo aplicado y disminuyendo hasta cero (figura 3.3), y la variación de temperatura obtenida se representa en función de la temperatura a campo magnético cero. En la figura 3.3 se muestra un ejemplo de medida en un compuesto con efecto magnetocalórico inverso, en el que además el efecto no es lineal con el campo sino que sólo ocurre entre 3 y 1 T.

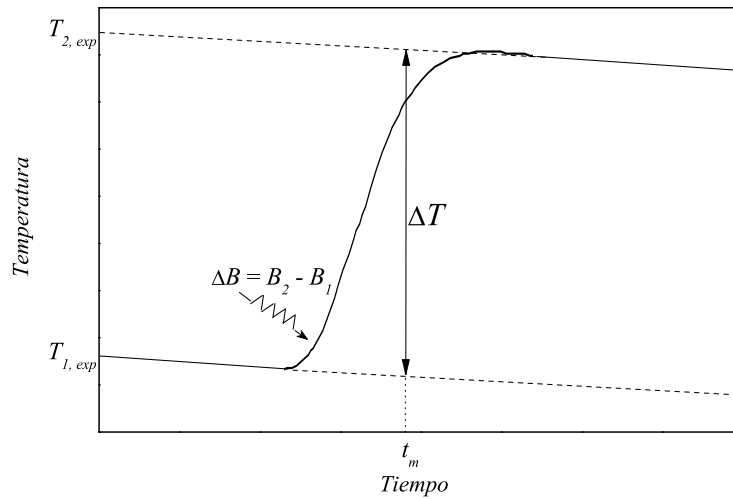


Figura 3.1: Evolución temporal de la temperatura cuando se aplica cuasi-estáticamente un campo magnético y determinación del incremento de temperatura.

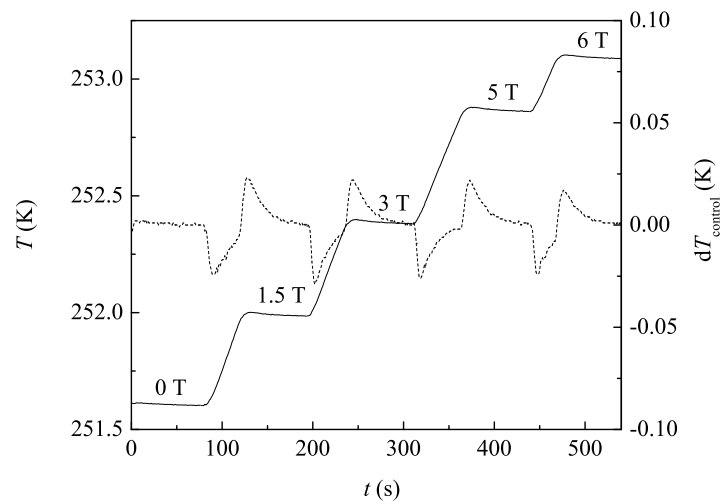


Figura 3.2: Medida experimental de variación de temperatura al aplicar sucesivos incrementos de campo magnético en gadolinio. En línea discontinua se ha representado el control de la temperatura en condiciones adiabáticas.

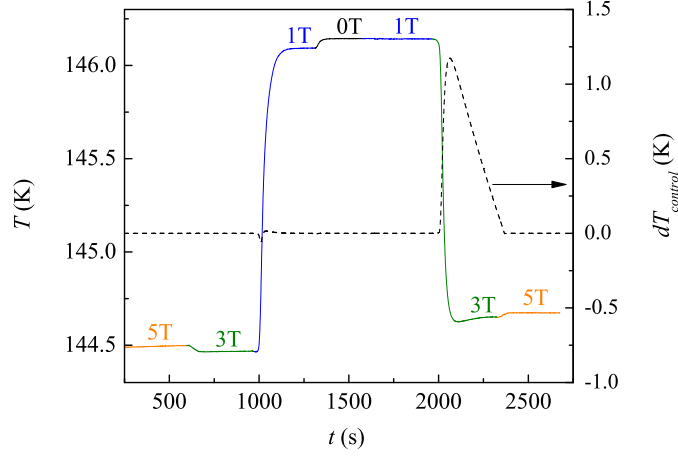


Figura 3.3: Proceso de variación de la temperatura al disminuir y aumentar cuasi-estáticamente un campo magnético en el compuesto  $\text{MnGaC}$ . En línea discontinua se ha representado el control adiabático de la temperatura.

Determinada experimentalmente la variación de temperatura,  $\Delta T_{exp}$ , al aumentar o disminuir un campo magnético hay que tener en cuenta varios factores que influyen en la medida experimental, para poder obtener la variación adiabática de temperatura de la muestra y que se detallan a continuación.

El proceso es adiabático para el sistema completo, el vacío y además (o portamuestras) más la muestra. La variación de entropía del portamuestras es:

$$\Delta S_h = S_h(T_2) - S_h(T_1) \quad (3.2)$$

Así que la muestra experimenta una variación de entropía:  $\Delta S_m = -\Delta S_h$ . La entropía del portamuestras se calcula por integración de  $C_p/T$  de los datos experimentales de la calibración de la instalación con el vaso calorimétrico vacío. Al valor experimental de la variación adiabática de la temperatura,  $\Delta T_{exp}$ , cuando el campo magnético varía desde un valor inicial  $B_1$  hasta un valor final  $B_2$ , hay que descontarle esta variación de entropía del portamuestras para obtener la variación adiabática de temperatura de la muestra,  $\Delta T_S$ . Hay dos formas de hacer esta corrección que se describen a continuación:

- **Método 1.** La entropía de la muestra en función de la temperatura a campo final  $B_2$  se obtiene a partir de los datos experimentales de  $C_{p,B_2}$  (ecuación 1.21), que corresponden al estado final de la muestra en el diagrama de fases (ver en la figura 3.4 el incremento de temperatura de



$T'_1$  a  $T'_2$ ). La entropía del estado final corresponde a la curva obtenida de medidas en calentamiento, cuando el compuesto no presenta histéresis térmica, o a la curva en enfriamiento cuando el compuesto sí presenta histéresis térmica (ver ciclos de campo en la sección 3.1.2).

La entropía en el estado final a  $T'_2$  y  $B_2$  es  $S'_2 = S(T'_2, B_2)$ . Una vez calculada la variación de entropía del portamuestras al variar su temperatura de  $T'_1$  a  $T'_2$ , se obtiene la entropía en el estado inicial,  $S'_1 = S(T'_3, B_2)$ , con la relación:

$$S(T'_2, B_2) + \Delta S'_h = S(T'_3, B_2) \quad (3.3)$$

Conocida la entropía del estado final,  $S'_1$ , se obtiene su temperatura,  $T'_3$ , de la función de entropía a campo final. El parámetro magnetocalórico de la variación adiabática de temperatura de la muestra es obtenido como la diferencia:

$$\Delta T_S = T'_3 - T'_1 = T(S'_1, B_2) - T(S'_1, B_1) \quad (3.4)$$

Por otra parte, la curva de entropía a campo inicial se obtiene a partir de la curva de entropía a campo final con la relación:

$$S'_1 = S(T'_1, B_1) = S'_2 + \Delta S'_h \quad (3.5)$$

A partir de la curva de entropía a campo inicial obtenida con la ecuación 3.5 y la entropía a campo final se obtiene la variación isoterma de entropía a las temperaturas  $T'_1$ :

$$\Delta S'_T = S'(T'_1, B_2) - S'(T'_1, B_1) \quad (3.6)$$

- **Método 2.** Si la entropía de la muestra en función de la temperatura a campo inicial es conocida a partir de los datos experimentales de  $C_{p,B_1}$ , se obtiene de ella la entropía en el estado inicial  $S_1 = S(T_1, B_1)$ . Entonces la entropía a  $T_2$  y  $B_2$  es:

$$S_2 = S(T_2, B_2) = S_1 - \Delta S_h \quad (3.7)$$

Este valor puede ser calculado para cada punto experimental y la curva de entropía en función de la temperatura es obtenida para el campo final (figura 3.4) y de ella se obtiene la temperatura final  $T_3 = T(S_1, B_2)$ . La variación adiabática de temperatura real de la muestra es obtenida como la diferencia:

$$\Delta T_S = T_3 - T_1 = T(S_1, B_2) - T(S_1, B_1) \quad (3.8)$$

A partir de la curva de entropía a campo final obtenida con la ecuación 3.7 y la entropía a campo inicial se puede determinar la variación isoterma de entropía:

$$\Delta S_T(T_2) = S(T_2, B_2) - S(T_2, B_1) \quad (3.9)$$

$$\Delta S_T(T_3) = S(T_3, B_2) - S(T_3, B_1) \quad (3.10)$$

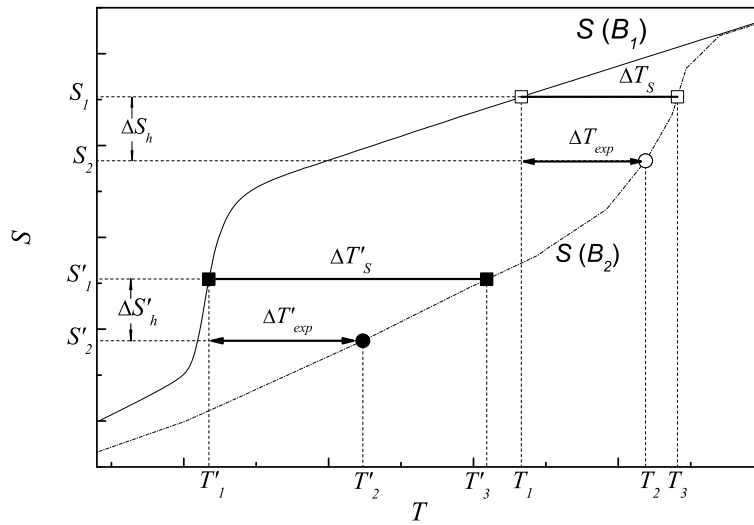


Figura 3.4: Eliminación de la entropía ganada por el portamuestras: primer método (símbolos llenos) y segundo método (símbolos abiertos).

Ambos métodos de corrección dan el mismo resultado, dentro de la resolución experimental, cuando no hay una transición de fase de primer orden, o bien se pasa completamente la transición de fase durante la aplicación de campo magnético. Cuando el estado inicial o el final es una mezcla de las dos fases, a una temperatura en que se está produciendo la transición de fase, la entropía no se puede obtener con precisión y pequeños errores en temperatura producen grandes errores en la determinación de la entropía. Cuando el estado inicial es una mezcla de las dos fases se elige el primer método para la corrección, y se elige el segundo método cuando el estado final es mezcla de las dos fases. En la figura 3.5 se ha representado la corrección por ambos métodos en el MnAs al aplicar un campo magnético de 0 a 6 T. La corrección por el primer método (triángulos invertidos) se toma para los puntos fuera de la transición de fase a 0 T mientras que el segundo método se elige para corregir fuera de la transición a 6 T (triángulos).

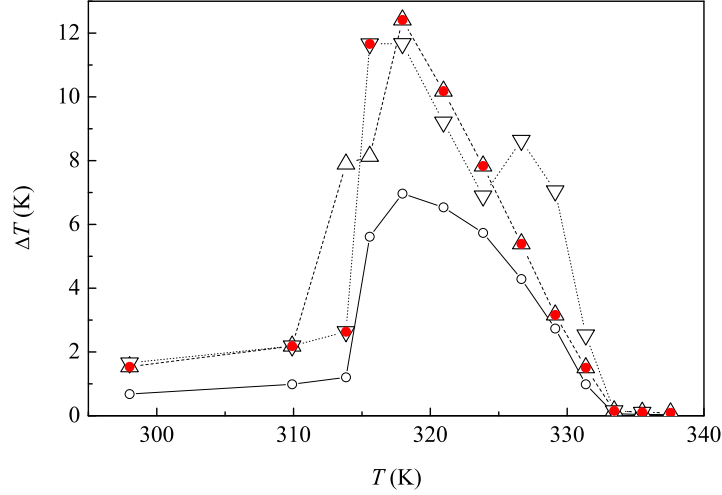


Figura 3.5: Medida directa de la variación adiabática de temperatura al aplicar un campo magnético de 0 a 6 T (círculos) en el MnAs. La eliminación de la variación de entropía del portamuestras por el primer (triángulos invertidos) y segundo método (triángulos) representadas junto a la corrección correcta (círculos llenos).

La variación adiabática de temperatura de la muestra descontando la entropía ganada por el portamuestras se puede aproximar por la siguiente expresión cuando la variación de temperatura no es muy grande:

$$\Delta T_S = \Delta T_{exp} \cdot \left[ 1 + \frac{(C_{p,h}/N) (T_2 + T_3)}{(T_1 + T_2) C_{p,s}} \right] \quad (3.11)$$

Donde  $C_{p,h}$  es la capacidad calorífica molar media del portamuestras entre  $T_1$  y  $T_2$ ,  $C_{p,s}$  es la capacidad calorífica media de la muestra entre  $T_2$  y  $T_3$ ,  $N$  es el número de moles de muestra,  $T_1$  es la temperatura a campo inicial,  $T_2$  es la temperatura experimental a campo final, y  $T_3$  es la temperatura a campo final si no hubiera portamuestras y que se obtiene de la siguiente expresión:

$$T_3 = T_2 \cdot \frac{T_2 + T_1 (C_{p,s} - C_{p,h}/N) / (C_{p,s} + C_{p,h}/N)}{T_1 + T_2 (C_{p,s} - C_{p,h}/N) / (C_{p,s} + C_{p,h}/N)} \quad (3.12)$$

### EFFECTO DE LA MAGNETORRESISTENCIA DEL TERMÓMETRO

Un campo magnético externo produce cambios en la determinación de la temperatura por el sensor empleado debido a su magnetorresistencia. Tanto el termómetro resistivo de platino como el termómetro tipo Cernox<sup>TM</sup> situado en la camisa térmica presentan una variación de su resistencia con el campo, volviendo a su calibración original cuando no hay campo magnético externo. La magnetorresistencia en función de la temperatura y el campo magnético aplicado se ha calibrado y se detalla en la sección 3.2.1.

La temperatura dada por el sensor en un campo magnético distinto de cero es superior a la temperatura real, por tanto hay que corregir este incremento de temperatura experimentado por el termómetro,  $\Delta T_{MR}$ .

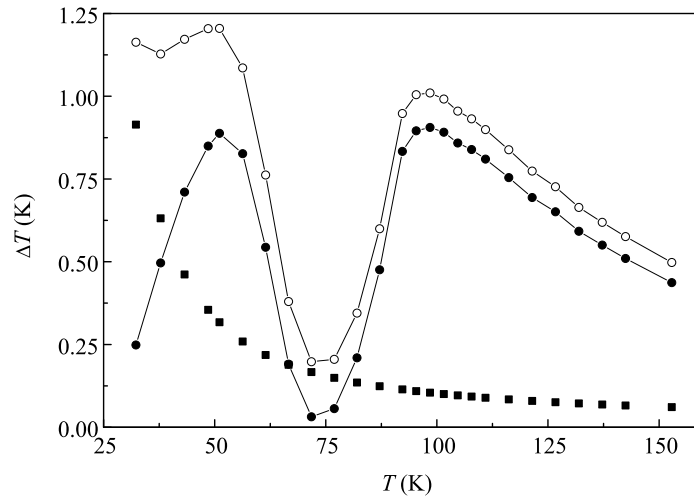


Figura 3.6: Variación adiabática de la temperatura al aplicar un campo magnético de 0 a 6 T en  $Tb_5Ge_4$ : experimental representado con círculos vacíos, y el valor real con círculos llenos, después de corregir la variación de temperatura debido a la magnetorresistencia del termómetro de Platino (cuadrados).

Si el compuesto presenta efecto magnetocalórico normal (figura 3.6), la medida experimental se realiza desde campo magnético inicial  $B_1 = 0$  hasta un campo magnético  $B_2$ , por tanto la temperatura a campo final debe ser corregida por el efecto magnetorresistivo del sensor:

$$T_2 = T_{2,exp} - \Delta T_{MR} \quad (3.13)$$

La variación experimental real de temperatura es:

$$\Delta T = T_2 - T_{1,exp} \quad (3.14)$$

Si por el contrario el compuesto presenta efecto magnetocalórico negativo o inverso (figura 3.7), la medida experimental se realiza desde campo magnético inicial  $B_1 \neq 0$  hasta un campo magnético  $B_2 = 0$ , por tanto la temperatura a campo inicial debe ser corregida por el efecto magnetorresistivo del sensor:

$$T_1 = T_{1,exp} - \Delta T_{MR} \quad (3.15)$$

La variación experimental real de temperatura vendrá dada por:

$$\Delta T = T_{2,exp} - T_1 \quad (3.16)$$

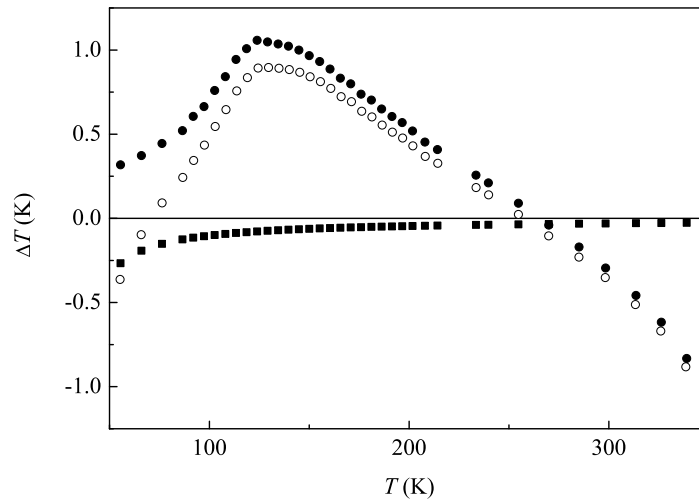


Figura 3.7: Variación adiabática de la temperatura al quitar un campo magnético de 6 T a 0 en  $\text{MnCo}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Si}$ : experimental representado con círculos vacíos, y el valor real con círculos llenos, después de corregir la variación de temperatura debido a la magnetorresistencia del termómetro de Platino (cuadrados).

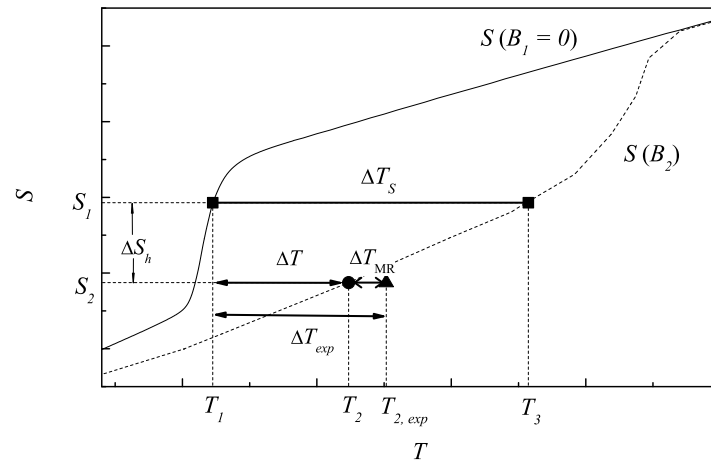
### **CALOR DISIPADO POR CORRIENTES DE FOUCAULT**

Cuando un material conductor se encuentra en un campo magnético variable se generan en él corrientes de Foucault que aumentan su temperatura debido al calor disipado. En la sección 3.2.2 se ha determinado experimentalmente el calor disipado por corrientes de Foucault en el portamuestras, para una velocidad de variación de 36 mT/s, siendo su contribución no despreciable a temperaturas inferiores a 20 K.

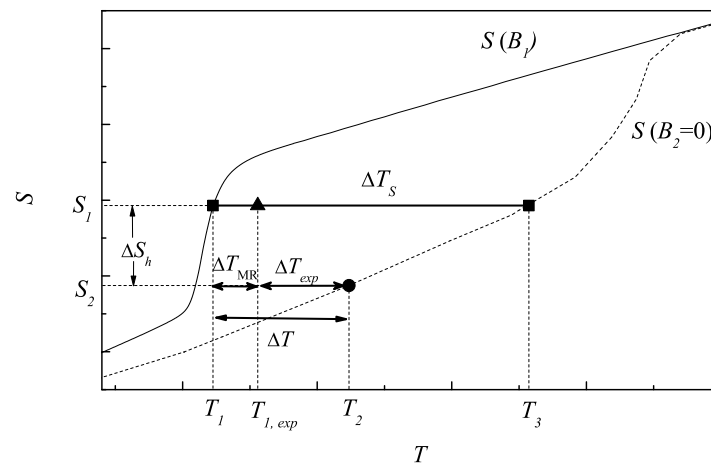
El proceso de variación de la temperatura al variar cuasi-estáticamente un campo magnético es adiabático para el sistema completo formado por el portamuestras y la muestra. Al inducirse corrientes de Foucault, el portamuestras experimenta una variación de entropía,  $\Delta S_{CF}$ , que se determina a partir del calor disipado dividido por la temperatura media entre la temperatura inicial,  $T_1$ , y final,  $T_2$ . El procedimiento para corregir esta variación de entropía serán los dos métodos explicados anteriormente, siendo ahora  $\Delta S_h = \Delta S_{CF}$ .

Por tanto la variación de temperatura, al aplicar o quitar un campo magnético, determinada experimentalmente, tiene que ser corregida por la variación de temperatura del termómetro debido a su magnetorresistencia, y por la entropía ganada por el portamuestras, ya sea producida por las corrientes de Foucault o por su variación de temperatura por estar en contacto térmico con la muestra. En la figura 3.8 se han representado todas las correcciones para el proceso de aplicar campo en un compuesto con efecto magnetocalórico normal (figura 3.8(a)) y de quitar el campo magnético aplicado previamente, en un compuesto con efecto magnetocalórico inverso (figura 3.8(b)).

Se determinó experimentalmente la variación adiabática de temperatura en el gadolinio aplicando campos magnéticos consecutivos de 0 - 1.5 T - 3 T - 5 T - 6 T, y a partir de medidas de capacidad calorífica a 0, 1.5 T y 6 T. Coinciden muy bien la determinación directa realizada en la instalación adiabática y el cálculo a partir de medidas de capacidad calorífica. Las discrepancias con los datos de [14] pueden deberse a errores de integración desde baja temperatura de datos de capacidad calorífica [14] y a errores propios del método de medida en campos pulsados [13].



(a)



(b)

Figura 3.8: Corrección de la magnetorresistencia del termómetro y de la entropía ganada por el portamuestras para un compuesto con efecto magnetocalórico normal (a) e inverso (b).

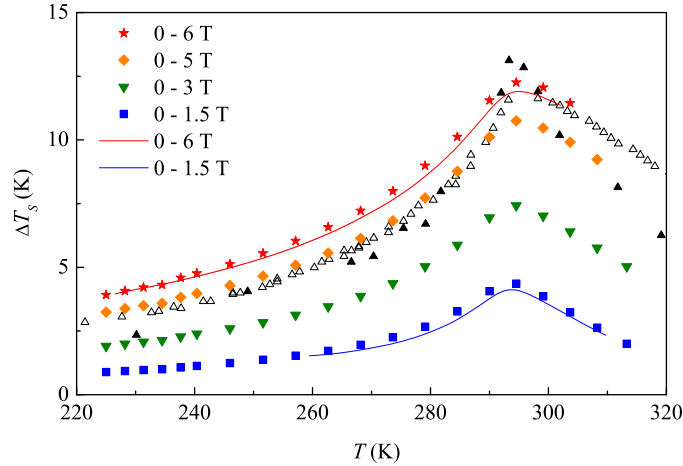


Figura 3.9: Variación adiabática de temperatura del gadolinio: determinación directa (símbolos) y obtenido de medidas de capacidad calorífica (líneas). Los triángulos abiertos fueron determinados de medidas de capacidad calorífica en [14] y los triángulos llenos corresponden a la determinación directa en campos pulsados [14], ambos resultados para un incremento de campo magnético de 0 a 5 T.

### 3.1.2. Ciclos adiabáticos de campo magnético

Para analizar el proceso térmico que experimenta la muestra cuando se aplica un campo magnético cerca de la región de coexistencia de fases se han realizado ciclos adiabáticos de campo magnético. La medida es la misma que para la variación adiabática de temperatura explicada en el apartado anterior, pero en un ciclo adiabático de campo la variación del campo magnético es más lenta, 3.6 mT/s, asegurando el control adiabático al aumentar y disminuir el campo magnético. La información del proceso se observa si se representa la variación del campo magnético frente a la temperatura durante todo el proceso de imanación y desimanación.

En la figura 3.10 se observa un ciclo de campo (línea continua) medido en el compuesto MnAs (Capítulo 5). El ciclo de campo se ha representado junto con las líneas de transición de fase de estado ferromagnético a paramagnético (triángulos) y de estado paramagnético a ferromagnético (triángulos invertidos). Inicialmente la muestra se encuentra a campo nulo y a una temperatura ligeramente superior a la de transición sin campo magnético. Al comienzo de la aplicación del campo magnético la muestra permanece en estado paramagnético donde no hay variación de la temperatura al aplicar un campo magnético. Cuando el campo magnético alcanza la línea de transición de paramagnético



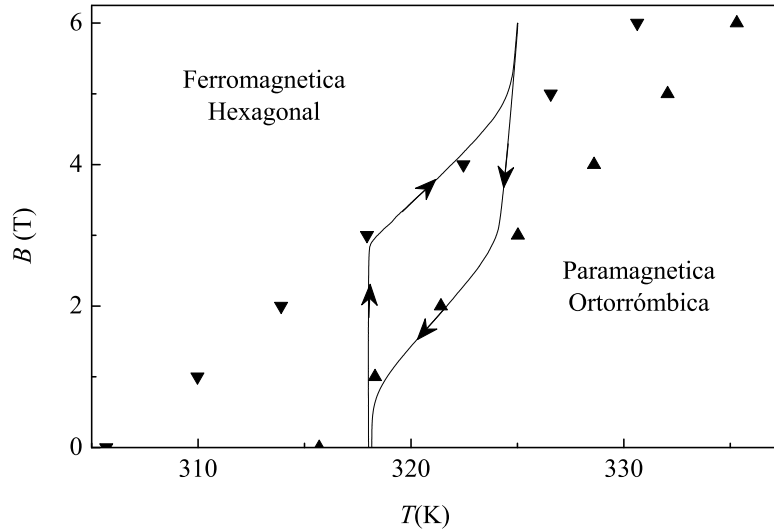


Figura 3.10: Diagrama de fases magnético: ciclo adiabático de campo (línea continua), línea de transición de ferromagnético a paramagnético (triángulos) y línea de transición de paramagnético a ferromagnético (triángulos invertidos).

a ferromagnético, cerca de 3 T, la muestra comienza a convertirse a la fase ferromagnética, y la temperatura aumenta a una velocidad de 4.16 K/T (efecto magnetocalórico). Durante este proceso de conversión las dos fases coexisten y la temperatura de la muestra se mueve a lo largo de la línea de transición de fase conforme aumenta el campo magnético. La evolución térmica no coincide exactamente con la línea de transición de fase para-ferro debido a la anchura finita de la transición en la capacidad calorífica. La conversión de fase comienza ligeramente por debajo de la línea de transición para-ferro, y termina ligeramente por encima. Cuando toda la muestra ha pasado a fase ferromagnética, aproximadamente a 5 T y 325 K, el efecto magnetocalórico es el normal en un material ferromagnético, aproximadamente lineal, con una pequeña dependencia con el campo magnético,  $dT/dB = 0.3$  K/T. Cuando se disminuye el campo magnético la muestra permanece en la fase ferromagnética hasta que se alcanza la línea de transición ferro-para, aproximadamente a 3 T y 324 K, donde la muestra comienza a convertirse a fase paramagnética, recorriendo la línea de transición mientras coexisten las dos fases, y la temperatura disminuye a 3.34 K/T. La muestra está en fase paramagnética cuando alcanza 1 T a 318 K, y vuelve a su estado inicial. La temperatura final es ligeramente superior a la inicial debido a la deriva térmica positiva. Se realizaron ciclos de campo empezando en diferentes fases de la muestra de MnAs que se presentan

en el Capítulo 5.

### 3.1.3. Variación isoterma de entropía

La medida experimental consiste en medir el calor suministrado a la muestra para mantener su temperatura constante al variar cuasi-estáticamente un campo magnético externo.

La variación del campo magnético, de  $B_{inicial}$  a  $B_{final}$ , se hace de manera que la temperatura de la muestra tienda a disminuir y sea necesario suministrar un calor exterior para mantenerla constante. Cuando la variación adiabática de temperatura del material es positiva al aumentar el campo magnético, la medida de la variación isoterma de entropía se realizará en el sentido de disminuir un campo magnético, aplicado previamente a la medida. Mientras que en el caso de un material con variación adiabática de temperatura negativa al aumentar el campo magnético, la medida se realizará en el sentido de aumentar el campo magnético. El exceso de calor suministrado para mantener la temperatura constante al variar el campo magnético nos dará la variación isoterma de entropía.

El campo magnético es modificado con una función continua, de tal manera que la variación de la intensidad suministrada a la bobina superconductora de un instante de tiempo respecto del anterior sea proporcional a la distancia a la intensidad media. La variación de la intensidad es máxima en el punto medio de la intensidad, y es igual al valor  $\delta I$ , que es un parámetro que se da al programa y que toma valores típicos de 0.5 a 2 A.

Inicialmente a  $B_{inicial}$  la muestra se mantiene a una temperatura fija constante,  $T_{fija}$ , suministrando calor a través de su calentador resistivo, durante aproximadamente 1 min, para lo cual se crea un desequilibrio térmico entre la muestra y la pantalla adiabática, con el que se consigue un mejor control de la temperatura de la muestra. El criterio para comenzar la modificación del campo inicial es que la diferencia de la temperatura con la temperatura fija sea menor que 3 mK, y que, además la segunda derivada de la temperatura respecto al tiempo sea inferior a  $10^{-6}$  K/s<sup>2</sup>. Cuando la temperatura disminuye debido a la variación del campo magnético, la potencia suministrada a la muestra es incrementada por un término proporcional a la diferencia de la temperatura con la temperatura fija; y otro proporcional a la integral de la diferencia. La temperatura de la muestra, durante toda la variación del campo magnético se mantiene constante dentro de una variación de  $\pm 10$  mK. Alcanzado el campo magnético final,  $B_{final}$ , se establece un periodo de equilibrio final de potencia constante a la temperatura fija de 1 a 2 min.

El programa de medida registra la temperatura de la muestra, la potencia

suministrada a la muestra y el valor de la intensidad suministrada a la bobina superconductora cada 1 segundo (figura 3.11).

El período inicial y final de equilibrio en potencia son ajustados a una recta para establecer una línea base de potencia suministrada a la muestra en ausencia de campo magnético ( $\Delta Q_{base}$ ). Integrando la potencia suministrada a la muestra entre dos puntos de los equilibrios inicial y final, y restando la base se obtiene el calor suministrado a la muestra para mantener su temperatura constante al variar el campo magnético desde un valor  $B_{inicial}$  a  $B_{final}$ . La variación isoterma de entropía se obtiene como el exceso de calor suministrado a la muestra para mantener su temperatura constante dividido por la temperatura fija.

$$T_{fija} \cdot \Delta S_T = \int_{t_1}^{t_2} P dt - \Delta Q_{base} \quad (3.17)$$

Experimentalmente se determina el calor suministrado a la muestra para mantener su temperatura constante, y la variación de entropía se puede obtener con la ecuación 3.17 siempre y cuando la transición de primer orden tenga una histéresis pequeña. Normalmente se identifica  $\Delta S_T = \Delta H / T_{fija}$ , aunque cuando hay histéresis entonces  $T_{fija} \cdot \Delta S_T > \int_{t_1}^{t_2} P dt - \Delta Q_{base}$  (sección 1.4.4). Sin embargo, no es necesario determinar  $\Delta S_T$  ya que en la práctica interesa conocer el calor absorbido o cedido por el material. Seguimos calculando  $\Delta S_T$  con la ecuación 3.17 ya que los compuestos interesantes para aplicación no tienen histéresis grande para que haya mucha diferencia entre  $T \cdot \Delta S_T$  y el calor suministrado.

El termómetro da una lectura de la temperatura en campo magnético aplicado superior a la temperatura real debido a la magnetorresistencia del termómetro al encontrarse en un campo magnético externo. Por tanto, cuando el experimento se realiza aplicando un campo magnético hay un defecto de potencia que no se aplica ya que en la presencia de un campo magnético externo la temperatura dada por el termómetro es mayor que la real (figura 3.12(a)). Mientras que si el experimento se realiza quitando un campo magnético aplicado hay un exceso de potencia que se aplica debido a que el termómetro da una temperatura menor conforme el valor del campo disminuye (figura 3.12(b)).

Se puede obtener este calor de defecto o exceso debido a la magnetorresistencia del termómetro por la siguiente expresión:

$$\Delta H_{MR} \approx C_{p,total} \Delta T_{MR} \quad (3.18)$$

Donde  $\Delta H_{MR}$  es el incremento de entalpía debido a la magnetorresistencia del termómetro al variar el campo magnético,  $C_{p,total}$  es la capacidad calorífica total, suma de la capacidad calorífica de la muestra más el vacío, y  $\Delta T_{MR}$  es la variación de temperatura que presenta el termómetro para un incremento

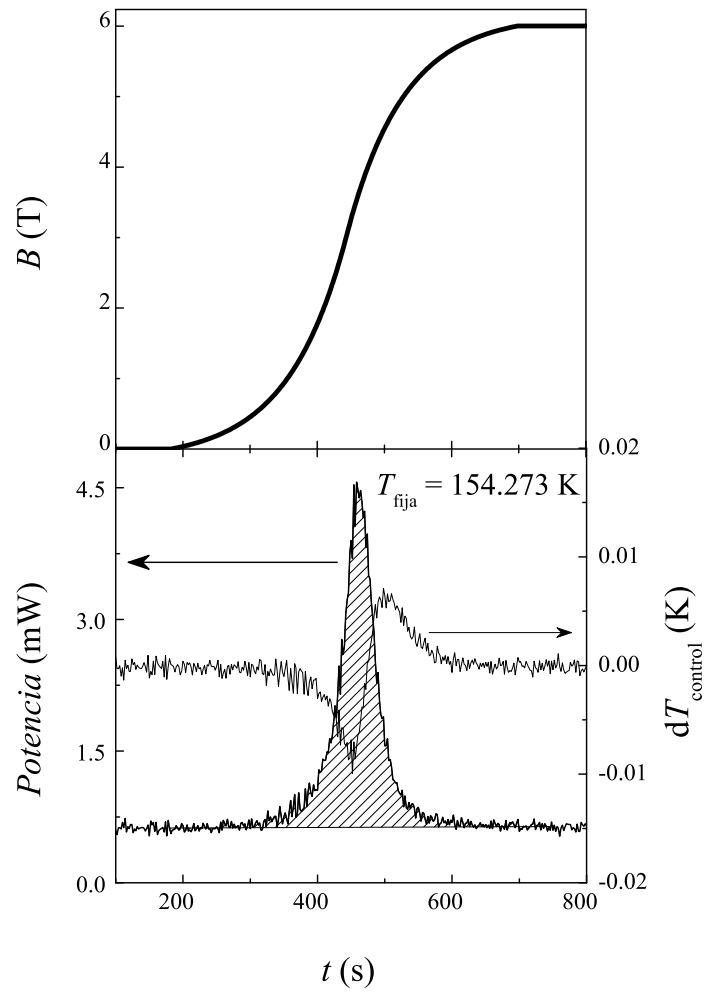
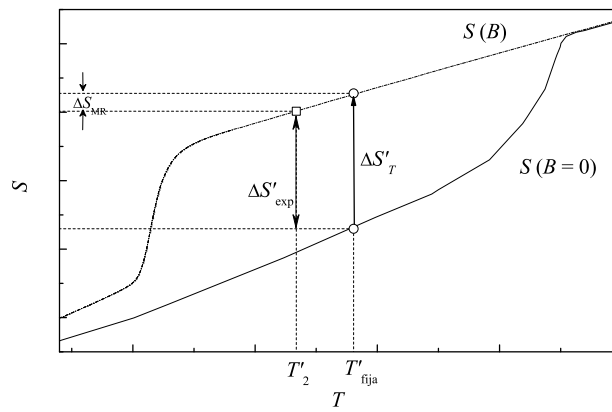
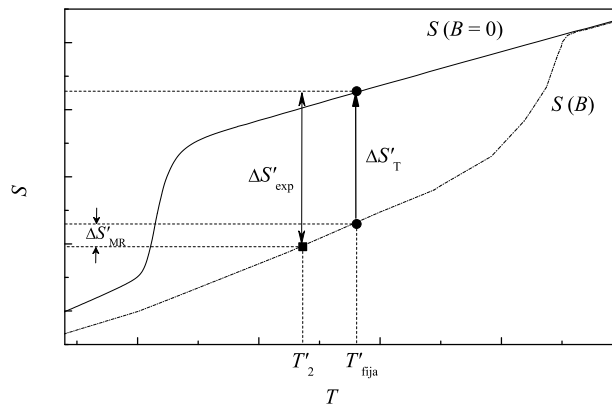


Figura 3.11: Medida experimental directa de la variación isoterma de temperatura al aumentar el campo magnético cuasi-estáticamente en el compuesto  $\text{MnC}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Si}$ . Se observa la variación de la potencia suministrada para mantener la temperatura en el valor  $T_{\text{fija}}$  cuando se varía el campo magnético desde 0 hasta 6 T. El área rayada es el exceso de calor suministrado para mantener la temperatura constante al variar el campo magnético.



(a)



(b)

Figura 3.12: Corrección de la magnetorresistencia del termómetro cuando el experimento se hace aumentando el campo magnético desde campo inicial cero (a) en un compuesto con efecto magnetocalórico inverso, o desde un campo magnético inicial distinto de cero hasta campo magnético final cero (b) en un compuesto con efecto magnetocalórico normal.

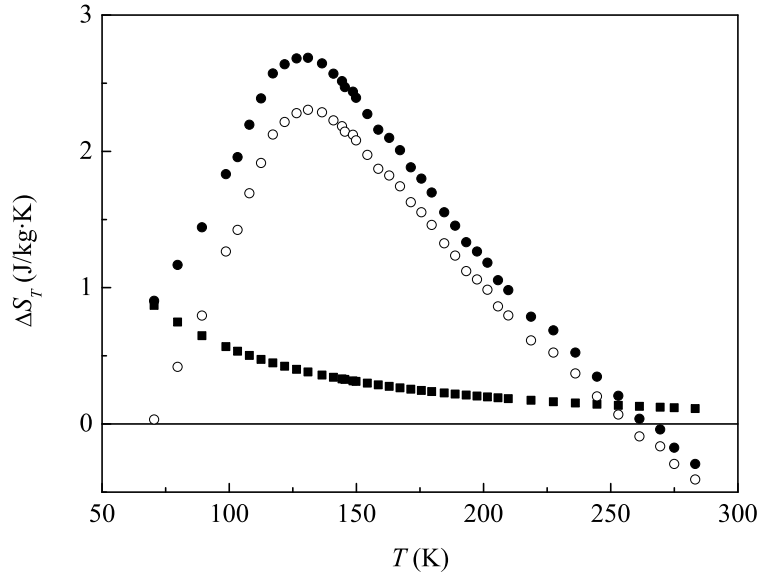


Figura 3.13: Determinación directa de  $\Delta S_T$  en  $\text{MnCo}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Si}$  para una variación de campo magnético de 0 a 6 T: experimental (círculos abiertos), corrección debida a la magnetorresistencia del termómetro de platino (cuadrados llenos) y valores corregidos (círculos llenos).

dato de campo magnético. En la figura 3.13 se ha representado la medida directa y el resultado total tras corregir el efecto de la magnetorresistencia del termómetro de platino en las medidas experimentales de  $\text{MnCo}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Si}$ .

Se determinó experimentalmente la variación isoterma de entropía en el gadolinio al quitar un campo magnético de 6 T a 0, y de 1.5 T a 0, y a partir de medidas de capacidad calorífica (líneas continuas). El valor de  $\Delta S_T$  de 6 T a 0 coincide bastante bien con el valor dado en [11] y de 1.5 T a 0 de [35] (figura 3.14). Las pequeñas diferencias pueden ser debidas al diferente método experimental y se encuentra dentro del 5 % de error de la determinación a partir de  $M(T, B)$ .

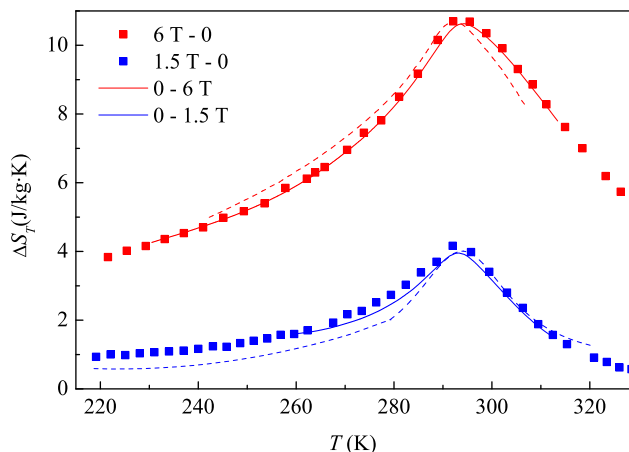


Figura 3.14: Determinación directa de  $\Delta S_T$  en gadolinio para variación de campo magnético de 6 T - 0 (cuadrados rojos) y 1.5 T - 0 (cuadrados azules).  $\Delta S_T$  calculado de medidas de capacidad calorífica con campo magnético en la instalación adiabática (líneas continuas).  $\Delta S_T$  de medidas de imanación para 0 - 1.5 T de [35] y 0 - 6 T de [11] (líneas discontinuas).

## 3.2. Calibración con campo magnético

### 3.2.1. Calibración de la termometría en campo magnético

En los sensores de temperatura el campo magnético puede producir cambios reversibles en su calibración que den una medida errónea de la temperatura. Este cambio no es permanente y el sensor vuelve a su calibración en campo magnético nulo.

Según las especificaciones del fabricante [52], la medida de la temperatura con un termómetro resistivo de platino depende poco del campo magnético, siendo el error en temperatura para un campo magnético de 2.5 T de 0.5 % a 40 K, y disminuyendo a 0.04 % a 87 K. Los termómetros tipo Cernox<sup>TM</sup> presentan aún menos dependencia con el campo magnético aplicado, para 2.5 T da un error en temperatura de 0.1 % a 4.2 K que disminuye a 0.01 % a 30 K.

El termopar diferencial de Chromel-Constantan entre pantalla adiabática y vaso calorimétrico mantiene la diferencia de temperatura cerca de cero por lo cual no se ve afectado por el campo magnético [56]. En la medida de la variación isoterma de entropía existe una diferencia de temperatura entre pantalla adiabática y vaso calorimétrico, sin embargo el termopar se utiliza a temperatura mayor que 28 K (recomendado por el fabricante  $T > 10$  K), ran-

go de temperaturas en que el efecto de un campo magnético de 6 T sobre la sensibilidad es inferior al 2 %, y disminuye este efecto conforme aumenta la temperatura [56].

El termopar diferencial de aleación Cu-Fe y Chromel mantiene en la medida experimental una diferencia de temperatura constante entre la pantalla adiabática y la pantalla exterior, y su medida no se ve afectada por la presencia de un campo magnético [51].

Debido a la importancia de la determinación correcta de la temperatura en la determinación directa de los parámetros magnetocalóricos así como en la capacidad calorífica en un campo magnético constante, ha sido necesaria una calibración de la magnetorresistencia de los termómetros.

### TERMÓMETRO RESISTIVO DE PLATINO

Se ha medido experimentalmente el incremento de temperatura debido a la magnetorresistencia del termómetro de platino,  $\Delta T_{MR}$ , con la instalación con el vaso calorímetro vacío, al variar un campo magnético. La magnetorresistencia del termómetro depende de la orientación del termómetro respecto de la dirección de aplicación del campo magnético [57]. En la instalación de calorimetría adiabática el eje de simetría geométrico del termómetro es paralelo a la dirección de aplicación del campo magnético (ver figura 2.3).

La medida experimental se ha realizado como la medida de la variación adiabática de temperatura descrita en la sección 3.1.1.

Se ha medido  $\Delta T_{MR}$  en la región de temperatura de 28 a 240 K, aplicando un campo magnético desde 0 hasta 6 T, en incrementos sucesivos de 1 T y a una velocidad de 36 mT/s. Se extendió el rango de la medida experimental hasta 300 K para el incremento de campo magnético de 0 a 6 T. En el proceso de disminuir hasta cero el campo, se observó que el efecto de éste sobre la magnetorresistencia es reversible ya que se volvía a la temperatura inicial.

Se ha obtenido el incremento de temperatura debido a la magnetorresistencia del termómetro de platino a una temperatura inicial a campo magnético nulo, como la diferencia entre la temperatura a campo magnético final y la temperatura a campo magnético inicial de 0 T (figura 3.15).

$$\Delta T_{MR} = T_{H_{final}} - T_{H_{inicial}=0} \quad (3.19)$$

Se realizó un ajuste de los datos experimentales para cada incremento de campo magnético, para poder interpolar y obtener  $\Delta T_{MR}$  a cualquier temperatura. La curva de ajuste ha sido para todos los incrementos de campo magnético una función exponencial de tercer grado. La ecuación general de la



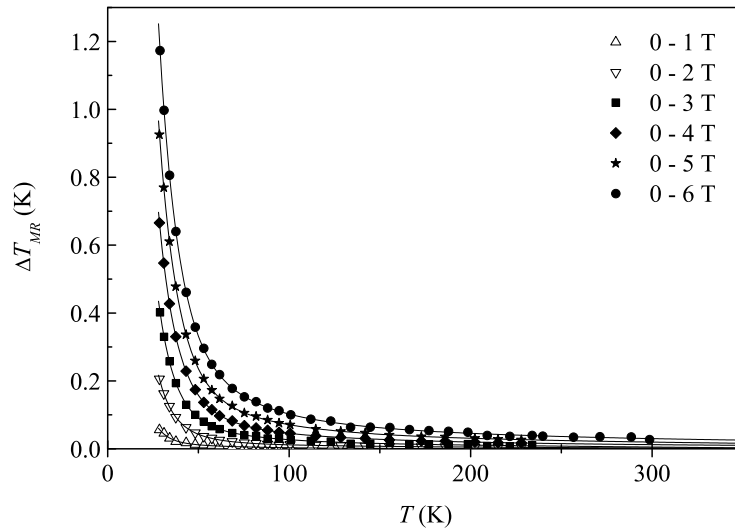


Figura 3.15: Variación de la temperatura al aplicar un campo magnético externo debido a la magnetorresistencia del termómetro resistivo de platino: datos experimentales (símbolos) y funciones exponenciales de ajuste (líneas continuas).

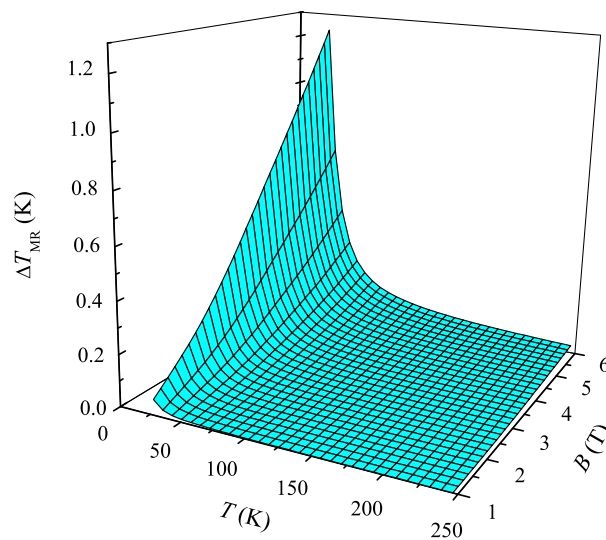


Figura 3.16: Vista tridimensional de la variación de temperatura debida a la magnetorresistencia del termómetro resistivo de platino en función de la temperatura y el campo magnético final aplicado.

exponencial es:

$$y = A_1 \cdot e^{-x/t_1} + A_2 \cdot e^{-x/t_2} + A_3 \cdot e^{-x/t_3} + y_0 \quad (3.20)$$

La desviación estándar del ajuste de los puntos experimentales es del orden de  $10^{-3}$  para los seis incrementos de campo magnético, y la diferencia entre los puntos experimentales y la función de ajuste es inferior a 4 mK en los seis casos. Se ha representado en la figura 3.15 los puntos experimentales y las funciones exponenciales obtenidas del ajuste entre 28 K y 350 K, región de temperatura donde se va a aplicar esta calibración. En la figura 3.16 se ha representado una vista tridimensional de la variación de temperatura debido a la magnetorresistencia en función de la temperatura inicial a 0 T y del campo magnético final.

La dependencia de la magnetorresistencia con el campo magnético de un termómetro resistivo de platino cumple la regla de Kohler [58]:

$$\varepsilon(T, B) = \frac{D(T)B^2}{1 + E(T)B} \quad (3.21)$$

$$\varepsilon(T, B) = \frac{R(T, B) - R(T, 0)}{R(T, 0)} \quad (3.22)$$

Siendo  $D(T)$  y  $E(T)$  funciones de la temperatura.

En la medidas experimentales se ha obtenido  $\Delta T_{MR}$ , así que, para verificar que el termómetro sigue la regla de Kohler, se ha calculado la resistencia del termómetro a las temperaturas a campo inicial, 0 T, y a campo final, invirtiendo el polinomio de ajuste del termómetro de  $T = f(R)$ . La representación de  $\varepsilon$  en función del campo magnético a temperatura constante se muestra en la figura 3.17, junto con su ajuste a la regla de Kohler por mínimos cuadrados. El resultado experimental se ajusta muy bien a la regla de Kohler, siendo las desviaciones estándar de los ajustes inferiores a  $3 \cdot 10^{-4}$  hasta 100 K y del orden de  $3 \cdot 10^{-6}$  a temperaturas superiores a ésta.

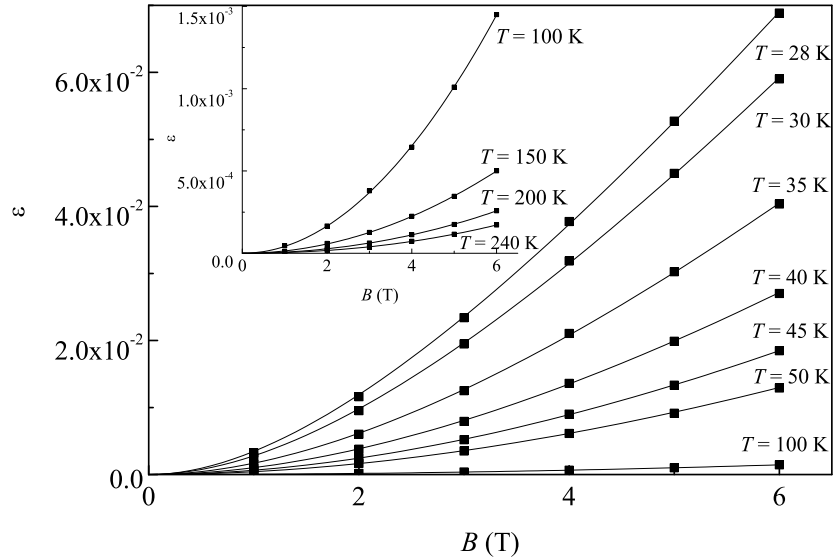


Figura 3.17: Termómetro resistivo de platino: magnetorresistencia en función del campo magnético a diferentes temperaturas, obtenida de los puntos experimentales de variación de temperatura (símbolos) y ajuste a la ley de Kohler (líneas continuas).

Se han obtenido del ajuste las funciones  $D(T)$  y  $E(T)$  (Tabla 3.2.1). Los valores son muy parecidos a los dados en [58] para un termómetro resistivo de platino (JIS PRT). Conocidas las dos funciones  $D$  y  $E$  de la temperatura, se puede determinar con las ecuaciones 3.21 y 3.22 la magnetorresistencia para cualquier valor de campo magnético. A partir del polinomio de ajuste de la temperatura en función de la resistencia del termómetro de platino (Sección 2.6.3), se obtiene la temperatura en un campo magnético y se puede calcular la variación de temperatura del termómetro de platino,  $\Delta T_{MR}$ , debido a la aplicación de cualquier valor de campo magnético.

La coincidencia de nuestros resultados con los obtenidos en [58] se observa en la figura 3.18 donde se ha representado los valores  $1/E(T)$  en función de la temperatura junto con los datos de los termómetros calibrados en [58].

Tabla 3.1: Valores de  $D$  y  $E$  en función de la temperatura, calculadas a partir del ajuste a la ley de Kohler.

$T(K)$	$D$	$E$
28	0.00412	0.19142
30	0.00324662	0.16232143
35	0.00188992	0.1133767
40	0.00111	0.07858
45	$6.7839869 \cdot 10^{-4}$	0.05373217
50	$4.4 \cdot 10^{-4}$	0.03667
60	$2.1 \cdot 10^{-4}$	0.01722
80	$8 \cdot 10^{-5}$	0.00827
100	$4.1999145 \cdot 10^{-5}$	0.00741145
120	$2.557385 \cdot 10^{-5}$	0.00800884
125	$2.3017342 \cdot 10^{-5}$	0.00823583
150	$1.4276007 \cdot 10^{-5}$	0.00470848
170	$1.027444 \cdot 10^{-5}$	$-9.9981926 \cdot 10^{-4}$
175	$9.5292964 \cdot 10^{-6}$	-0.00242748
200	$6.6902413 \cdot 10^{-6}$	-0.01070097
220	$5.1399586 \cdot 10^{-6}$	-0.01889496
240	$4.0555155 \cdot 10^{-6}$	-0.0252628

### TERMÓMETRO TIPO CERNOX<sup>TM</sup>

Se ha medido experimentalmente el incremento de temperatura, al aumentar y disminuir el campo magnético, del termómetro Cernox<sup>TM</sup> situado en la camisa térmica, con el vaso calorímetro vacío entre 4.2 y 40 K.

El termómetro tipo Cernox<sup>TM</sup> experimenta un incremento en su lectura de la temperatura debido a la variación en su resistencia [59] al ser expuesto a un campo magnético externo. La magnetorresistencia de un termómetro tipo Cernox<sup>TM</sup> depende de la orientación del termómetro respecto de la dirección de aplicación del campo magnético [59].

Se ha determinado  $\Delta T_{MR}$  en el rango de temperatura de 4.2 a 40 K, para incrementos de campo magnético de 0 a 6 T cada 1 T a una velocidad de 36 mT/s. La magnetorresistencia del termómetro es independiente de la velocidad del campo magnético pero depende del valor del campo aplicado. El incremento de temperatura debido a la magnetorresistencia del termómetro tipo Cernox<sup>TM</sup> (situado en la camisa térmica) a una temperatura inicial a campo magnético nulo, se ha obtenido como la temperatura a campo magnético final menos la temperatura a campo magnético inicial de 0 T (igual

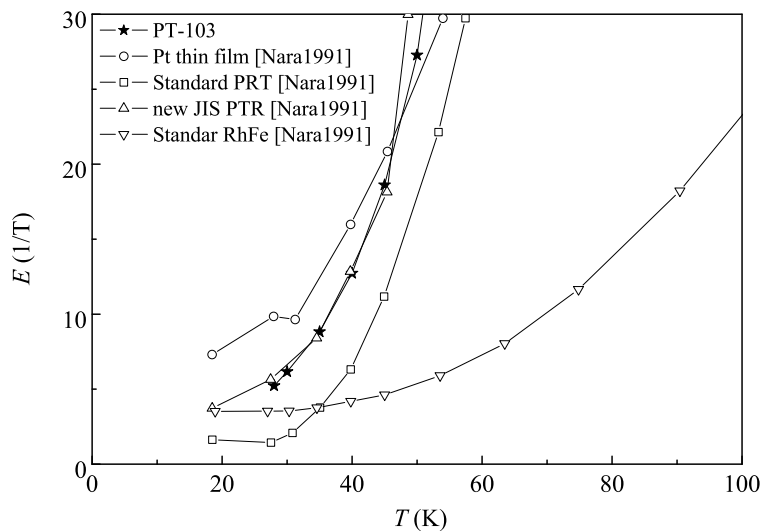


Figura 3.18: Función  $E(T)$  del termómetro de platino (PT-103) situado en la pantalla adiabática y de los termómetros calibrados en [58].

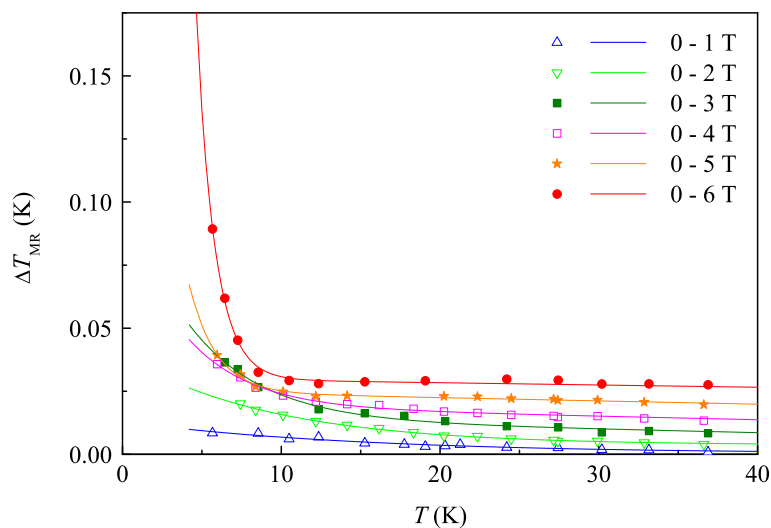


Figura 3.19: Variación de la temperatura al aplicar un campo magnético externo debido a la magnetorresistencia del termómetro tipo Cernox<sup>TM</sup> situado en la camisa térmica: datos experimentales (símbolos) y funciones exponenciales de ajuste (líneas continuas).

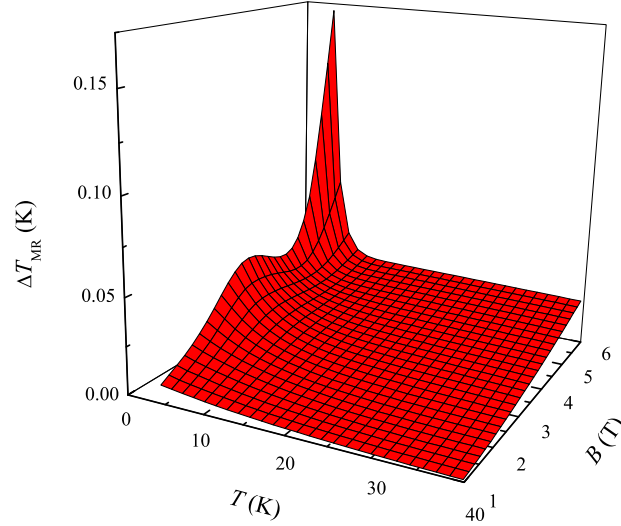


Figura 3.20: Vista tridimensional de la variación de temperatura debida a la magnetorresistencia del termómetro tipo Cernox<sup>TM</sup>, situado en la camisa térmica, en función de la temperatura y el campo magnético final aplicado.

que para el termómetro resistivo de platino en la sección 3.2.1). Se realizó un ajuste de los datos experimentales para cada incremento de campo magnético, para poder interpolar y obtener  $\Delta T_{MR}$  a cualquier temperatura. La curva de ajuste ha sido para todos los incrementos de campo magnético una función exponencial más una recta. La ecuación general de la función de ajuste es:

$$y = p_1 \cdot e^{-x/p_2} + p_3 + p_4 \cdot x \quad (3.23)$$

La desviación estándar del ajuste de los puntos experimentales es del orden de  $10^{-3}$  para los seis incrementos de campo magnético, y la diferencia entre los puntos experimentales y la función de ajuste es inferior a 2 mK en los seis casos. Se ha representado en la figura 3.19 los puntos experimentales y las funciones exponenciales obtenidas del ajuste entre 4.2 y 40 K, región de temperatura donde se va a emplear esta calibración. En la figura 3.20 se ha representado una vista tridimensional de la variación de temperatura debido a la magnetorresistencia en función de la temperatura inicial a 0 T y del campo magnético final.

A partir de  $\Delta T_{MR}$  se ha obtenido la resistencia del termómetro en función de la temperatura a campo inicial, 0 T, y a campo final, invirtiendo el polinomio de ajuste del termómetro, y se ha calculado la magnetorresistencia (figura

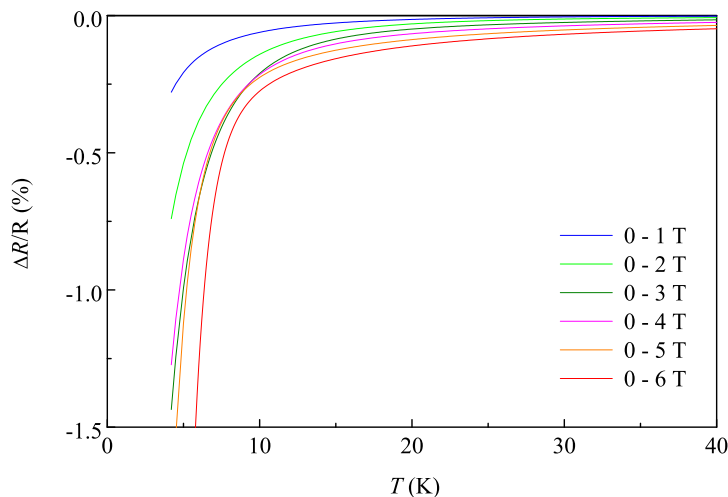


Figura 3.21: Magnetorresistencia perpendicular del termómetro tipo Cerno $x^{TM}$ , situado en la camisa térmica, en función de la temperatura para diferentes incrementos de campo magnético.

3.21),  $\Delta R/R$ , que coincide en orden de magnitud con los valores dados en [59]. Las diferencias con estos valores se deben a las características propias de cada termómetro.

$$\Delta R/R = \frac{R(T, B) - R(T, 0)}{R(T, 0)} \quad (3.24)$$

### 3.2.2. Corrientes de Foucault

Cuando un material conductor se encuentra en un campo magnético variable, se induce en él una corriente eléctrica, corrientes de Foucault, que disipan energía por efecto Joule en el material produciéndose un aumento de su temperatura.

Consideremos un cilindro de material conductor de resistividad  $\rho$  y capacidad calorífica  $C_p$ , con radio interno  $r_i$ , radio externo  $r_e$ , y longitud  $L$ , que se encuentra en un campo magnético paralelo a su eje geométrico y que varía con el tiempo a una velocidad constante,  $v_B = (\partial B/\partial t)$ . La potencia disipada viene dada por la expresión:

$$P = \frac{\pi L}{8\rho} \left( \frac{\partial B}{\partial t} \right)^2 (r_e^4 - r_i^4) \quad (3.25)$$

La potencia disipada es proporcional al cuadrado de la velocidad de variación

del campo magnético. En esta deducción se ha despreciado el campo magnético creado por las propias corrientes de Foucault. La potencia disipada se puede expresar como en la ecuación 2.10 y sustituir en la expresión anterior. Integrando en el intervalo de tiempo que dura la variación del campo magnético,  $\Delta t = B/(\partial B/\partial t)$  ( $B$  es el valor máximo del campo magnético aplicado), se obtiene el calor disipado y el incremento de temperatura debidos a las corrientes de Foucault.

$$Q = \frac{\pi L}{8\rho} \left( \frac{\partial B}{\partial t} \right) B (r_e^4 - r_i^4) \quad (3.26)$$

$$\Delta T_{CF} = \frac{\pi L}{8\rho C_p} \left( \frac{\partial B}{\partial t} \right) B (r_e^4 - r_i^4) \quad (3.27)$$

El calor disipado y el incremento de temperatura del material conductor son función de la velocidad de variación del campo magnético y del valor del campo final aplicado, así como de su geometría y de sus propiedades termofísicas. Ambas magnitudes dependen de la temperatura, el calor disipado por su dependencia con la resistividad eléctrica del material conductor y el incremento de temperatura debido a su dependencia con la resistividad eléctrica y la capacidad calorífica del material conductor.

En la instalación de calorimetría adiabática las corrientes de Foucault se van a producir en el vaso calorimétrico (cobre libre de oxígeno y alta conductividad térmica), tanto en el cilindro como en las dos bases ( $r_i = 0$  y  $L = \text{altura}$ ), y en las capas conductoras de la camisa térmica.

Se realizaron medidas de 0 a 6 T a dos velocidades diferentes de manera que se verificó la dependencia lineal del incremento de temperatura debido a corrientes de Foucault con la velocidad de variación del campo magnético,  $v_B$  (figura 3.22). Hay una pequeña discrepancia a temperatura inferior a 10 K donde el efecto es mayor; ya que al aumentar al doble el valor de la velocidad de variación del campo magnético hay una pequeña pérdida de la adiabaticidad, que se observa en la obtención de un valor inferior del incremento de temperatura.

También se verificó la dependencia lineal del incremento de temperatura de las corrientes de Foucault con el valor del campo magnético final. Para ello se realizaron dos medidas independientes de 0 a 5 T y de 0 a 6 T con la misma velocidad de variación del campo magnético, 36 mT/s (figura 3.23).

En las figuras 3.22 y 3.23 se observa la dependencia de la variación de temperatura debido a las corrientes de Foucault con la temperatura, siendo menor que 6 mK para un campo magnético de 6 T y velocidad de 36 mT/s a temperaturas superiores a 20 K.

El incremento de temperatura debido a las corrientes de Foucault depende



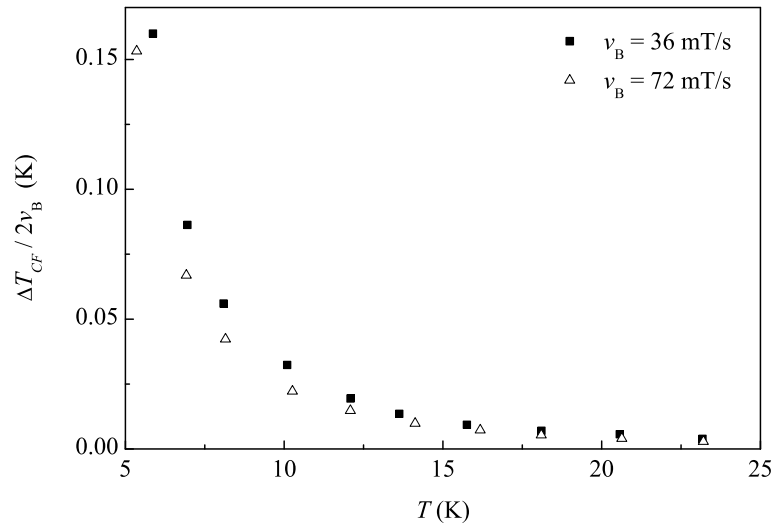


Figura 3.22: Dependencia de la variación de temperatura debido a las corrientes de Foucault con la velocidad de variación del campo magnético.

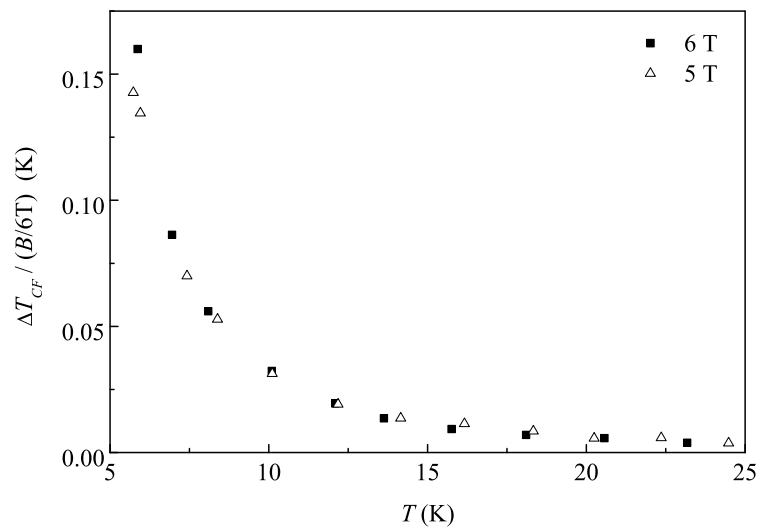


Figura 3.23: Dependencia de la variación de temperatura debido a las corrientes de Foucault con el valor del campo magnético aplicado.

de la temperatura por la capacidad calorífica y la resistividad eléctrica del material conductor, mientras que el calor disipado depende únicamente de la temperatura por la resistividad eléctrica. La resistividad eléctrica del cobre apenas varía hasta 20 K por lo que el calor disipado será prácticamente constante hasta esta temperatura, en donde es necesario corregir este efecto.

El calor disipado por corrientes de Foucault se ha estimado a partir del incremento de temperatura,  $\Delta T_{CF}$ , determinado de las medidas experimentales entre 4.2 y 20 K, y de la capacidad calorífica con el calorímetro vacío:

$$\Delta H_{CF} \approx C_p \Delta T_{CF} \quad (3.28)$$

Se ha obtenido un valor promedio de  $9.7203 \cdot 10^{-5}$  J para una variación de campo de 0 a 6 T a una velocidad de 36 mT/s. Este valor es el que se va a emplear para corregir, escalando en cada caso para el valor de campo magnético aplicado entre 4.2 y 20 K. En esta región de temperatura se observa el incremento de temperatura debido a las corrientes de Foucault añadido a la propia variación de temperatura al variar un campo magnético en una muestra con efecto magnetocalórico.

### 3.2.3. Valor del campo magnético suministrado por la bobina

La bobina superconductora es comercial de la firma Cryogenics Ltd. Está fabricada con hilo superconductor de multifilamento de NbTi. Sus dimensiones son 46 mm de diámetro exterior, 23 mm de diámetro interior y 125 mm de altura. El diámetro interior permite introducir la parte inferior del criostato en el interior de la bobina. El máximo valor de campo magnético que puede suministrar es 6.2 T con una corriente de 84.5 A.

La alimentación de la bobina se realiza a través de dos cintas de cobre de 0.3 mm de espesor y 8 mm de ancho, colocadas a lo largo del criostato y accesibles en la parte superior de éste desde donde se conectan a la fuente de alimentación.

La bobina dispone de un interruptor térmico que consiste en un hilo superconductor colocado en paralelo con la bobina, y enrollado a él hay un calentador eléctrico. Calentando el hilo superconductor, se abre el interruptor, manteniendo un voltaje de 3 V a 4.2 K durante aproximadamente 1 min, y la corriente circula por la bobina superconductora. Si se deja de calentar, la corriente queda atrapada entre la bobina y el hilo superconductor pudiéndose desconectar la fuente de alimentación. Este modo de operación persistente de la bobina es el que se ha utilizado en las medidas de capacidad calorífica con campo por la técnica de pulso de calor y termogramas.

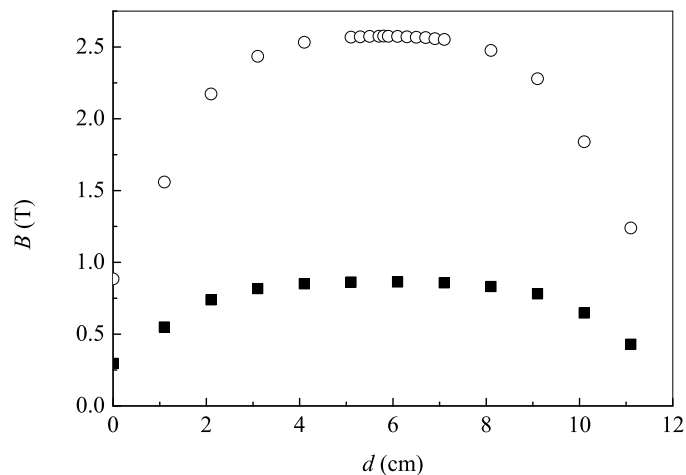


Figura 3.24: Intensidad de campo magnético medida con una sonda Hall y alimentando la bobina superconductora con una intensidad de 11.67 A (cuadrados) y de 35 A (círculos).

Se ha realizado una calibración del valor del campo magnético creado por la bobina superconductora así como su homogeneidad en el eje mediante una sonda Hall. Para ello se sumergió la bobina en helio líquido y se alimentó con una fuente de alta intensidad, que ha sido empleada en los experimentos con campo magnético.

Se midió la intensidad cada 1 cm desde su extremo inferior alimentando con una intensidad de 11.67 A. A continuación hicimos lo mismo alimentando la bobina con una intensidad de 35 A, pero afinamos en la zona del centro midiendo cada 2 mm, para encontrar la posición de máximo campo magnético. En la figura 3.24 se ha representado la intensidad del campo magnético en función de la distancia,  $d$ , respecto al extremo inferior de la bobina. La mayor intensidad de campo magnético es 2.57(1) T y se encuentra localizada entre 5.1 cm y 6.7 cm, en donde presenta una homogeneidad mejor del 0.2%.

El vaso calorimétrico se encuentra en la zona de homogeneidad del campo magnético, de manera que el centro del vaso calorimétrico coincide con la posición donde el valor del campo es el máximo, como se puede observar en la figura 2.3. La máxima intensidad de campo magnético se midió a 5.8 cm, distancia a la que se midió para diferentes intensidades de alimentación el campo magnético creado. En la figura 3.25 se han representado los puntos experimentales de intensidad de campo magnético en función de la intensidad de alimentación de la bobina. Se ha realizado una regresión lineal de los puntos

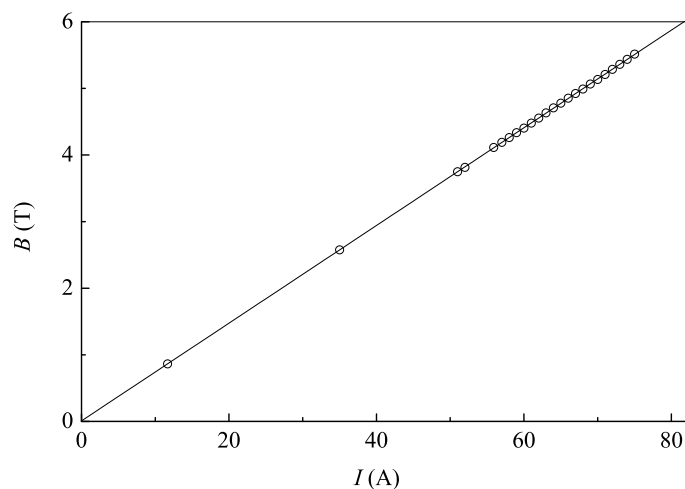


Figura 3.25: Intensidad del campo magnético en la posición de máximo valor en función de la intensidad de alimentación de la bobina. En línea continua se representa la regresión lineal de los puntos experimentales.

experimentales de manera que se obtiene la siguiente relación entre ambas magnitudes:

$$I(A) = 13.63 \cdot B(T) \quad (3.29)$$

### 3.3. Conclusiones

En resumen, se ha modificado y calibrado una instalación de calorimetría adiabática, que permite realizar medidas de capacidad calorífica, por el método de pulso de calor o por termogramas, y de los parámetros magnetocalóricos entre 4.2 K y 350 K en un campo magnético hasta 6 T.

- Se ha modificado una instalación de calorimetría adiabática para realizar medidas directas de los parámetros magnetocalóricos,  $\Delta T_S$  y  $\Delta S_T$ .
- Los resultados obtenidos de las medidas directas de  $\Delta T_S$  y  $\Delta S_T$  en gadolinio coinciden con los valores dados en [11, 14]. Las pequeñas diferencias que se observan se deben a las diferentes técnicas empleadas.
- Se ha realizado una calibración de la termometría de la instalación. Para determinar la temperatura se emplea un termómetro de platino (PT-103) situado en la pantalla adiabática y una batería de 7 termopares

que controla la diferencia de temperatura entre el vaso calorimétrico y la pantalla adiabática, en la región de temperatura entre 28 y 350 K. A temperatura inferior a 28 K tanto el termómetro resistivo de platino como el termopar pierden sensibilidad por lo que se emplean dos termómetros tipo Cernox<sup>TM</sup> para determinar la temperatura. Éstos últimos se han calibrado entre 4.2 K y 100 K el situado en la pantalla adiabática, y entre 4.2 K y 150 K el situado en la camisa térmica.

- Se ha determinado la variación de temperatura en el termómetro de platino y en el termómetro tipo Cernox<sup>TM</sup> situado en la camisa térmica, debido a la variación de su resistencia al aplicar un campo magnético de 0 a 1 T, 2 T, 3 T, 4T, 5 T y 6 T. Esta variación de temperatura debe ser corregida en la determinación de  $\Delta T_S$ .
  - La calibración en campo magnético del termómetro resistivo de platino se ha realizado entre 28 y 350 K. Su magnetorresistencia sigue la ley de Kohler que nos permite determinar la variación de temperatura para cualquier valor de campo aplicado.
  - La calibración en campo magnético del termómetro tipo Cernox<sup>TM</sup> se ha realizado ente 4.2 y 40 K. Presenta valores típicos de magnetorresistencia de un termómetro Cernox<sup>TM</sup> [59], siendo menor que la del termómetro de platino.
- Tanto en el vaso calorimétrico y en las capas conductoras de la camisa térmica se produce una disipación de calor producida por las corrientes de Foucault que se generan en un material conductor sometido a la variación de un campo magnético. La variación de temperatura debido al calor disipado se ha observado experimentalmente que es despreciable a temperatura superior a 20 K. El calor disipado se puede considerar constante entre 4.2 y 20 K, y se ha obtenido un valor promedio de  $9.720310^{-5}$  J para una variación de campo de 0 a 6 T a una velocidad de 36 mT/s.
- A la variación de temperatura, al aumentar o disminuir un campo magnético, determinada experimentalmente hay que descontarle la entropía ganada por el portamuestras, ya sea producida por las corrientes de Foucault o por su variación de temperatura por estar en contacto térmico con la muestra.
- En la determinación de la variación isoterma de entropía la única corrección que hay que hacer es la debida a la magnetorresistencia del termómetro.
- El centro del vaso calorimétrico coincide con la posición de máximo valor

de campo magnético de la bobina superconductora, dentro de la zona de homogeneidad del campo magnético mejor que el 0.2 %.

## Capítulo 4

# Serie $\text{Tb}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$

### 4.1. Introducción

El descubrimiento por Pecharsky y Gschneidner [8] del efecto magnetocalórico gigante en el  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ , asociado a una transición de fase de primer orden magnética (ferromagnética a paramagnética) y estructural (ortorrómbica a monoclinica) despertó el interés por el estudio de las aleaciones de la serie  $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$  por su aplicación en refrigeración magnética a temperatura ambiente. En las aleaciones del sistema  $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$  la temperatura de transición varía al modificar la composición,  $x$ , y presentan altos valores de efecto magnetocalórico, siendo mayor en las composiciones con  $0 \leq x \leq 0.5$  que en las ricas en Si [8, 30]. La estrecha relación entre la cristalografía y el magnetismo en estas aleaciones hace que presenten una fuerte magnetoelasticidad y efectos magnetoresistivos gigantes, y han sido estudiados en [15, 16, 17, 18, 19].

Las propiedades físicas de otras aleaciones de metal de tierra rara, lantánidos 5:4, se empezaron a estudiar a partir del interés surgido por la familia anterior. El sistema  $\text{R}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$  fue estudiado inicialmente por Gschneidner et al. con  $\text{R} = \text{La}, \text{Lu}, \text{Nd}, \text{y Dy}$  [60]. Magén et al. estudiaron las aleaciones con  $\text{R} = \text{Tb}, \text{Nd}, \text{Pr y Er}$  [18]. En adelante nos centraremos en la serie de aleaciones con  $\text{R} = \text{Tb}$ .

Morellón et al. obtuvieron la variación isoterma de entropía a partir de medidas de imanación con la relación de Maxwell en la serie  $\text{Tb}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$  [21] en las composiciones  $x = 0, 0.5$  y  $1$ . Se encontró que las tres composiciones presentan altos valores de  $\Delta S_T$  y en particular, el compuesto  $\text{Tb}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  presenta efecto magnetocalórico gigante.

La capacidad calorífica en diferentes valores de campo magnético externo fue medida por Huang et al. en las composiciones con  $x = 0, 0.5, 0.75$  y  $1$  [61].

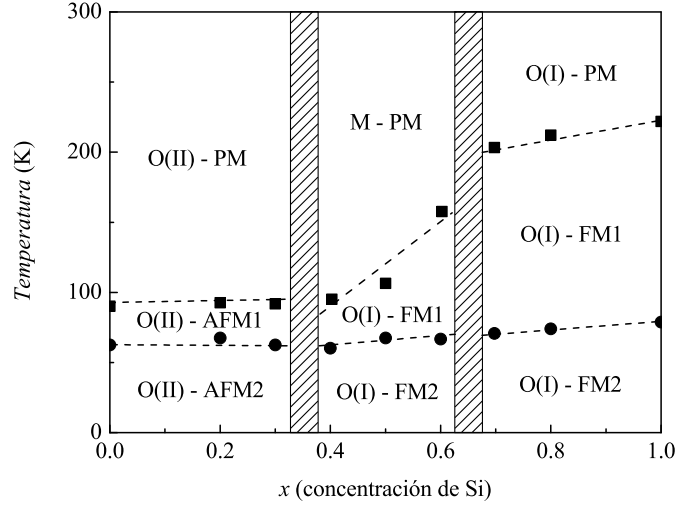


Figura 4.1: Diagrama de fases magnéticas y cristalográficas en función de la temperatura y la composición de la serie  $Tb_5(Si_xGe_{1-x})_4$ .

Ambos parámetros del efecto magnetocalórico,  $\Delta T_S$  y  $\Delta S_T$ , se calcularon de las funciones de entropía a campo magnético constante, obtenidas por integración de la capacidad calorífica.

El diagrama de fases magnéticas y cristalográficas en función de la composición y la temperatura para la serie  $Tb_5(Si_xGe_{1-x})_4$  fue determinado por Ritter et al. [20] a partir del estudio de los resultados de los experimentos de difracción de neutrones y de medidas macroscópicas de susceptibilidad [18, 21] (figura 4.1). Las composiciones ricas en germanio,  $0 \leq x \leq 0.3$ , cristalizan a temperatura ambiente en la estructura ortorrómbica, O(II), tipo  $Sr_5Ge_4$  ( $Pnma$ ). Las aleaciones con composición  $0.4 \leq x \leq 0.6$  cristalizan a temperatura ambiente en la estructura monoclinica, M, del tipo  $Gd_5Si_2Ge_2$  ( $P111_1/a$ ). Las composiciones ricas en silicio,  $0.7 \leq x \leq 1$ , a temperatura ambiente presentan la estructura cristalina ortorrómbica, O(I), del tipo  $Gd_5Si_4$ . Todas las composiciones se encuentran en estado paramagnético (PM) a temperatura ambiente.

El compuesto  $Tb_5Ge_4$  con estructura O(II) y en estado paramagnético al disminuir la temperatura se ordena a una estructura antiferromagnética canteda (AFM1), con  $T_N = 90$  K y manteniendo su estructura ortorrómbica. A más baja temperatura se observa una transición de fase de reorientación de spin a estructura antiferromagnética canteda (AFM2), parecida a la AFM1 pero con mayores ángulos de inclinación de los momentos magnéticos de los



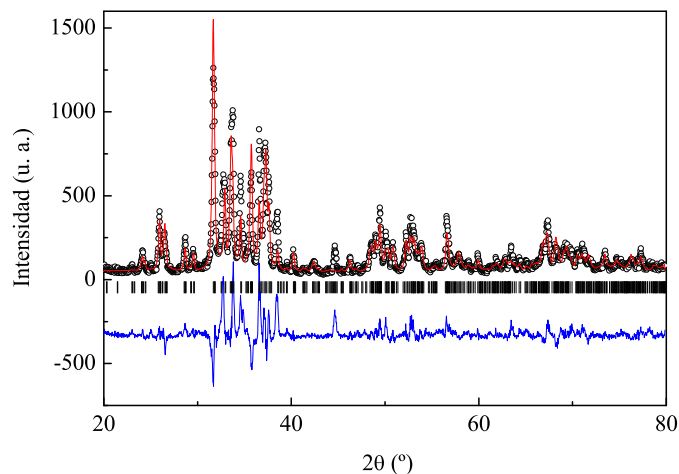


Figura 4.2: Diagrama de difracción de Rayos X en polvo a temperatura ambiente del  $\text{Tb}_5\text{Ge}_4$ : datos experimentales (símbolos), perfil calculado con el refinamiento de Rietveld (línea roja), diferencia entre el perfil calculado y los puntos experimentales (línea azul) y reflexiones de Bragg de la fase principal tipo  $\text{Sm}_5\text{Ge}_4$  (líneas verticales).

átomos de Terbio (Tb2 y Tb3).

En el  $\text{Tb}_5\text{Si}_4$  al disminuir la temperatura encontramos una transición de fase paramagnética (PM) a ferromagnética canteda (FM1), sin cambio estructural, y a más baja temperatura encontramos una transición de reorientación de spin a ferromagnética canteda también (FM2), pero diferente a la anterior FM1. El  $\text{Tb}_5\text{Si}_4$  tampoco cambia de estructura cristalográfica al disminuir la temperatura desde temperatura ambiente hasta 2 K.

El compuesto  $\text{Tb}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ , al disminuir la temperatura experimenta una transición de fase paramagnética (PM) a ferromagnética canteda (FM1) acompañada de una transformación estructural de monoclinica (M) a ortorrómbica (O(I)). En la transición de fase los parámetros de la celda unidad cambian de manera abrupta, dando una variación de volumen  $\Delta V/V = -0.5\%$  [18]. A más baja temperatura hay una transición de reorientación de spin, pasando a otra estructura ferromagnética (FM2). Las estructuras ferromagnética FM1 y FM2 son las mismas que las determinadas para el  $\text{Tb}_5\text{Si}_4$ .

El efecto de la presión hidrostática en el  $\text{Tb}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  fue estudiado por Morellón et al. [62]. El aumento de presión hidrostática desplaza la transición de fase de primer orden de ferromagnética-ortorrómbica a paramagnética-monoclinica a más altas temperaturas y aumenta la variación isoterma de entropía.

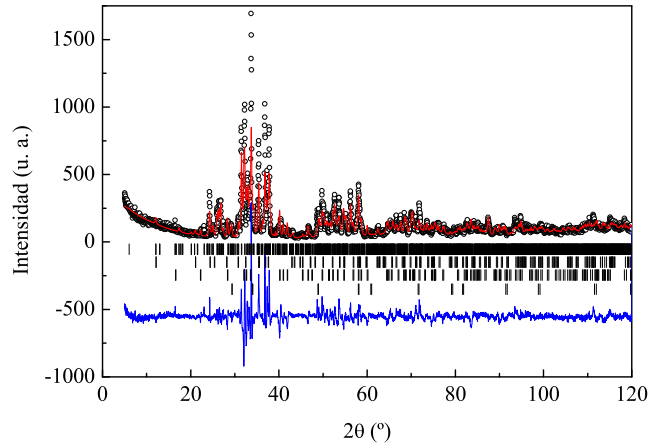


Figura 4.3: Diagrama de difracción de Rayos X en polvo a temperatura ambiente del  $Tb_5Si_2Ge_2$ : datos experimentales (símbolos), perfil calculado con el refinamiento de Rietveld (línea roja), diferencia entre el perfil calculado y los puntos experimentales (línea azul) y reflexiones de Bragg (líneas verticales) de la fase principal tipo  $Gd_5Si_2Ge_2$  (fila superior) y las fases secundarias de  $TbSi_{1.5}Ge_{0.5}$ ,  $Tb_5(Si_{0.5}Ge_{0.5})_3$  y  $Tb_2O_3$  (filas segunda, tercera y cuarta respectivamente empezando por arriba).

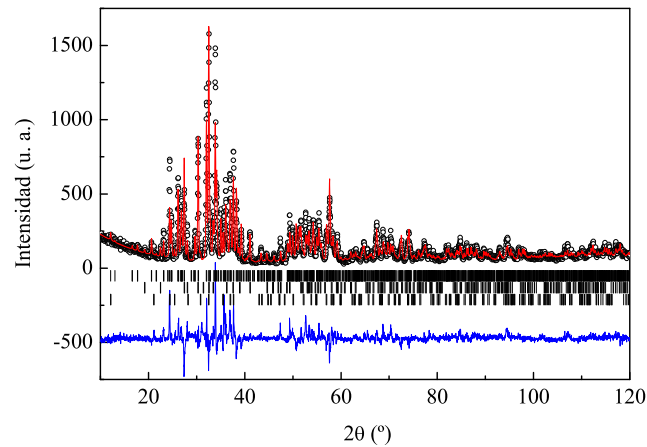


Figura 4.4: Diagrama de difracción de Rayos X en polvo a temperatura ambiente del  $Tb_5Si_4$ : datos experimentales (símbolos), perfil calculado con el refinamiento de Rietveld (línea roja), diferencia entre el perfil calculado y los puntos experimentales (línea azul) y reflexiones de Bragg (líneas verticales) de la fase principal tipo  $Gd_5Si_4$  (fila superior) y las fases secundarias de  $TbSi$  y  $Tb_5Si_3$  (filas segunda y tercera respectivamente empezando por arriba).

Las aleaciones que se han estudiado en este trabajo han sido las composiciones con  $x = 0, 0.5$  y  $1$  de [18]. Las tres aleaciones fueron sintetizadas en un horno de arco por Morellón et al. como se describe en [21].

Se realizó difracción de Rayos X en polvo a temperatura ambiente en los tres compuestos para conocer la calidad de las muestras. En el análisis del diagrama de difracción del  $\text{Tb}_5\text{Ge}_4$  (figura 4.2) se encontró sólo la fase principal con estructura ortorrómbica tipo  $\text{Sm}_5\text{Ge}_4$ . En la composición  $\text{Tb}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  (figura 4.3) se observó que, además de la fase principal tipo  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ , existen impurezas de la fase 1:1,  $\text{TbSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ , y de la fase 5:3,  $\text{Tb}_5(\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_3$ , además de una pequeña cantidad del óxido de terbio,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ . La impureza que se encuentra en mayor proporción, 5 %, es la fase 1:1. En la muestra de  $\text{Tb}_5\text{Si}_4$  (figura 4.4), además de la fase principal, tipo  $\text{Gd}_5\text{Si}_4$ , se han encontrado impurezas de las fases  $\text{TbSi}$  (14 %) y  $\text{Tb}_5\text{Si}_3$  (1 %).

## 4.2. Resultados experimentales

### 4.2.1. $\text{Tb}_5\text{Si}_4$

Las medidas de capacidad calorífica se realizaron por la técnica de pulso de calor en el calorímetro adiabático descrito en el capítulo 2. Las medidas sin campo magnético, entre 4.2 y 300 K, muestran que el compuesto tiene una transición de fase a 221 K, identificada con la transición de fase ferromagnética a paramagnética con forma  $\lambda$  sin cambio estructural (figura 4.5). Se realizó un termograma de enfriamiento que reproduce la forma del pico de la medida por pulso de calor. La ausencia de histéresis ( $<0.1$  K) es compatible con el carácter de segundo orden previamente supuesta [21, 61]. Se observa una pequeña anomalía a 80 K, asociada a la transición de reorientación de spin, observada en la caracterización magnética [20]. Además se observan dos anomalías más a 57.7 K y 37 K, no descritas para el  $\text{Tb}_5\text{Si}_4$ . Estas anomalías están asociadas a la impureza de  $\text{TbSi}$  [63]. Este compuesto presenta una transición al disminuir la temperatura de paramagnético a antiferromagnético, a  $T_N = 60$  K, y una transición de fase incommensurada a commensurada a  $T_{ic} = 38$  K.

La capacidad calorífica a 5 T medida entre 4.2 y 270 K muestra una anomalía redondeada a más alta temperatura, en lugar de un pico agudo como es habitual en transiciones magnéticas puras de segundo orden (figura 4.5).

Se determinó directamente la variación adiabática de temperatura al aplicar campo magnético externo de 0 a 1 T, 3 T y 5 T, y el resultado una vez descontada la entropía ganada por el vaso y corregida la magnetorresistencia del termómetro se muestra en la figura 4.6.

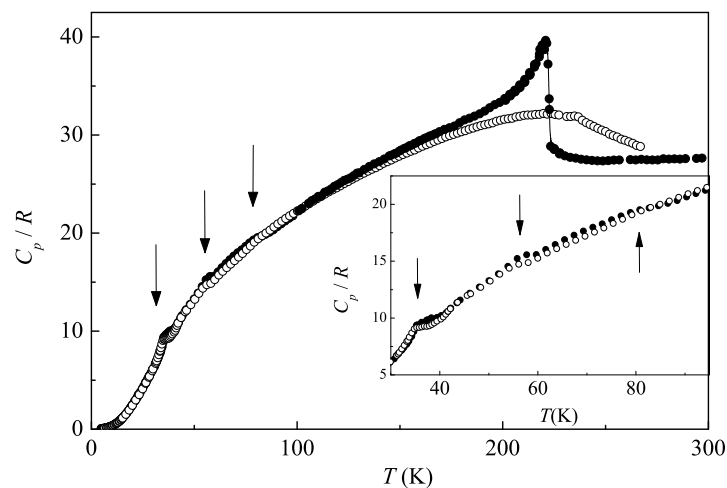


Figura 4.5: Capacidad calorífica del  $Tb_5Si_4$ : por el método de pulso de calor a 0 T (círculos llenos) y a 5 T (círculos vacíos), y termograma de enfriamiento a 0 T (línea continua). Las flechas indican la transición de reorientación de spin a 80 K y las dos transiciones de fase de la impureza 1:1.

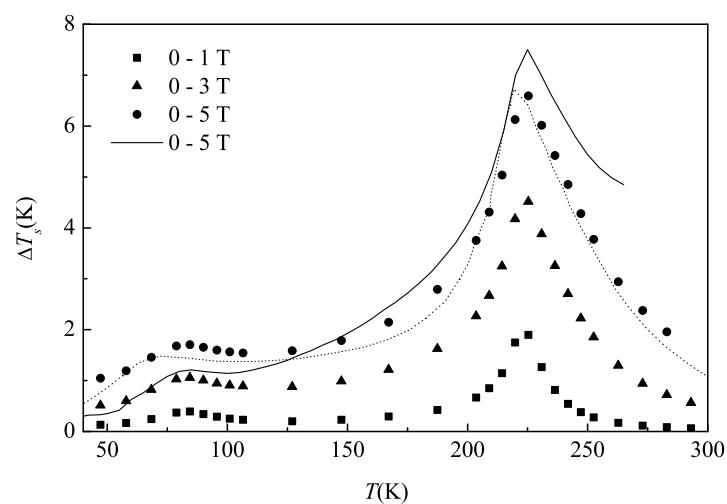


Figura 4.6: Variación adiabática de temperatura del  $Tb_5Si_4$ : medida directa (símbolos), obtenido de los datos de  $C_p$  (línea continua) y de  $C_p$  a 0 y 5 T de [61] (línea discontinua).

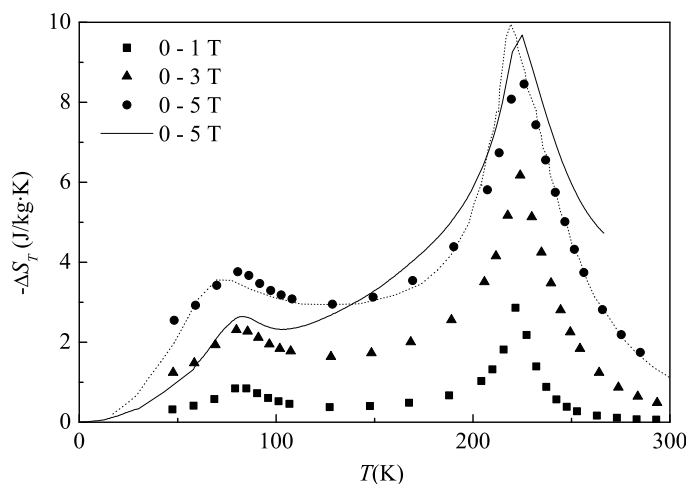


Figura 4.7: Variación isoterma de entropía del  $Tb_5Si_4$  determinada de los datos experimentales de  $\Delta T_S$  y  $S$  a 0 T (símbolos) y de los datos de  $C_p$  (línea continua). Se ha representado el resultado de 0 a 5 T de [61] de datos de  $C_p$  (línea discontinua).

Se ha obtenido la función de entropía integrando  $C_p/T$  sin campo magnético y a 5 T. La variación isoterma de entropía se ha calculado a partir de los datos directos de  $\Delta T_S$  y la función de entropía a 0 T (figura 4.7).

Se han determinado ambos parámetros magnetocalóricos a partir de las curvas de entropía a 0 y 5 T y se han representado en las figuras 4.6 y 4.7, junto a los datos experimentales directos y a partir de los datos de [61]. La discrepancia entre las medidas experimentales directas y las obtenidas de  $C_p$  radican para ambas series de datos en errores acumulados en la integración de  $C_p$  desde baja temperatura.

#### 4.2.2. $Tb_5Si_2Ge_2$

La capacidad calorífica se midió por el método de pulso de calor sin campo magnético, entre 4.2 y 210 K, y con campo de 5 T, entre 70 y 140 K. El compuesto muestra sin campo magnético una transición a 105.2 K, identificada con la transición de fase ferromagnética (FM1) y ortorrómbica (O(I)) a paramagnética (PM) y monoclinica (M). La entropía molar de la anomalía es:  $\Delta S/R = 2.6$ . Se realizaron termogramas de calentamiento y enfriamiento sin campo magnético para determinar la forma del pico y observar el carácter de la transición. En la figura 4.8 se han representado los termogramas de enfriamiento y calentamiento a 0 T, observándose una histéresis térmica de 8.6 K,

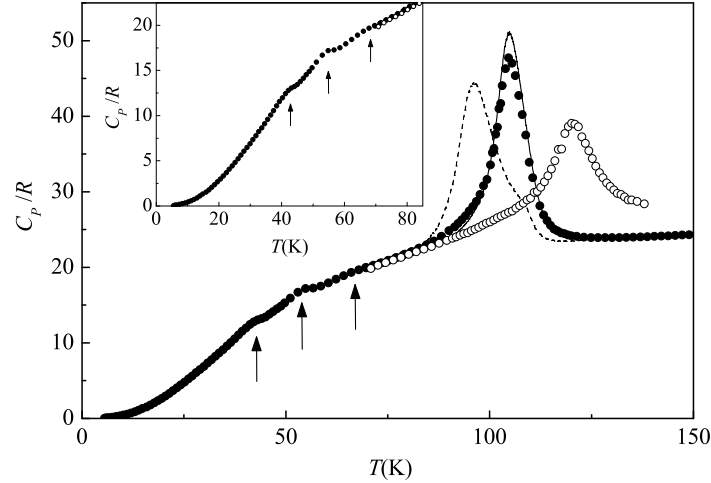


Figura 4.8: Capacidad calorífica del  $Tb_5Si_2Ge_2$ : por el método de pulso de calor a 0 T (círculos llenos) y 5 T (círculos vacíos). Termogramas a 0 T de calentamiento (línea continua) y enfriamiento (línea discontinua). En el cuadro interno se ha representado la región de baja temperatura donde se observan las anomalías debido a la reorientación de spin y a las transiciones de la impureza 1:1.

encontrándose la temperatura de transición en enfriamiento a 96.5 K. En el termograma de enfriamiento a 0 T se observa un hombro a 108 K que está asociado al ordenamiento magnético en fase estructural monoclinica a estado ferromagnético (FM1) [64]. Por lo que hay una región de temperatura en que tenemos una fase ferromagnética-monoclinica antes de que tenga lugar la transición estructural. En enfriamiento existe un desacoplo de las transiciones magnética y estructural. Además la transición en enfriamiento ha sido recientemente identificada como una transición de tipo Griffiths por Magen et al. [65].

El campo magnético desplaza la temperatura de transición a más alta temperatura, hasta 121.3 K a 5 T, y redondea la forma del pico.

En la capacidad calorífica a 0 T (figura 4.8) se observa una pequeña anomalía a 65 K, asociada a la transición de reorientación de spin [20]. Además se observan dos anomalías más, a 54 y 42 K, asociadas al 5% de la impureza de  $TbSi_{0.5}Ge_{0.5}$  [63]. En la serie  $TbSi_xGe_{1-x}$ , el compuesto con  $x = 0.4$  presenta una transición de fase al disminuir la temperatura de paramagnética a antiferromagnética, a  $T_N = 57.5$  K, y una transición de fase incommensurada a commensurada a  $T_{ic} = 40$  K. Cuando  $x = 0.6$  la transición de fase paramagnética-antiferromagnética tiene lugar a  $T_N = 59$  K y la transición de

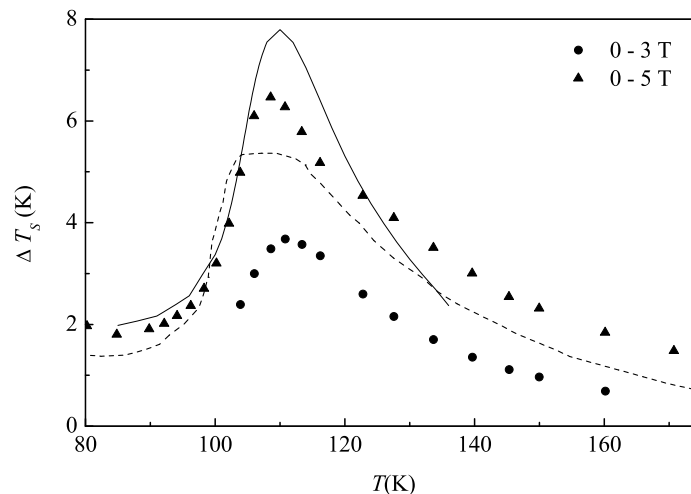


Figura 4.9: Variación adiabática de temperatura del  $Tb_5Si_2Ge_2$ : medida directa (símbolos), obtenida de los datos de  $C_p$  de 0 a 5 T en la instalación adiabática (línea continua) y de  $C_p$  de 0 a 5 T de [61] (línea discontinua).

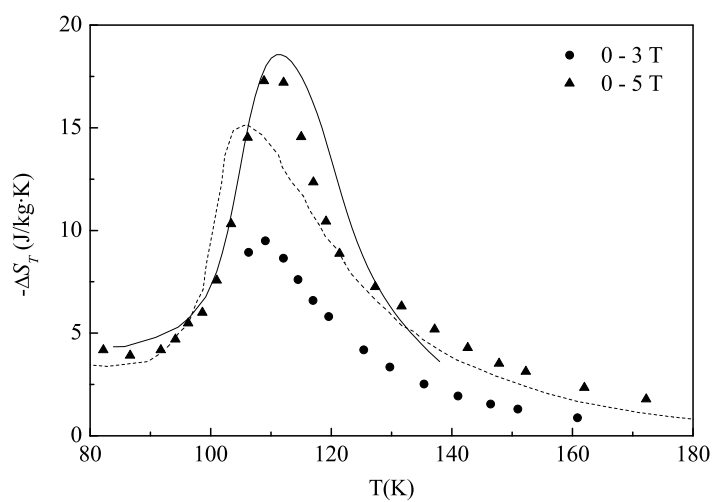


Figura 4.10: Variación isoterma de entropía del  $Tb_5Si_2Ge_2$ : obtenida de los datos directos de  $\Delta T_S$  y  $S$  a 0 T (símbolos), de las funciones de entropía a 0 y 5 T (línea continua) y el resultado de [61] calculado de  $C_p$  (línea discontinua).

fase inconmensurada-conmensurada a  $T_{ic} = 44$  K.

Se realizaron medidas directas de  $\Delta T_S$  al aplicar campo magnético externo de 0 a 3 T y 5 T, el resultado tras descontar la entropía ganada por el porta-muestras y corregida la magnetorresistencia del termómetro se muestra en la figura 4.9.

Las funciones de entropía a 0 y 5 T se han calculado por integración de la capacidad calorífica. A 5 T no se disponía de datos experimentales de  $C_p$  desde baja temperatura por lo se ha ajustado la función de entropía a 5 T haciendo que  $T(S, B) = T(S, B = 0) + \Delta T_S$  en la región de alta temperatura, donde el incremento adiabático de temperatura es pequeño.

La variación isoterma de entropía se ha calculado a partir de la curva de entropía a 0 T y las medidas directas de  $\Delta T_S$  (figura 4.10).

Se han obtenido los parámetros magnetocalóricos a partir de las funciones de entropía a 0 y 5 T, cuyo resultado se observa en línea continua en las figuras 4.9 y 4.10.

### 4.2.3. $Tb_5Ge_4$

Las medidas de imanación fueron realizadas en un equipo PPMS (sección 2.3). Las isothermas de imanación se midieron aumentando el campo magnético en incrementos de 0.5 T hasta 9 T, entre 5 y 120 K. La superficie  $M(T, B)$  se ha representado en la figura 4.11 y presenta una forma poco común.

En la figura 4.12 se ha representado las curvas isothermas de imanación. Cuando la muestra se encuentra en estado antiferromagnético, a temperatura muy por debajo de la transición, la imanación es lineal con el campo magnético aplicado, hasta que se alcanza un valor umbral del campo magnético, que induce el paso a estado ferromagnético con un valor de imanación de saturación cercano a 200 emu/g. Al aumentar la temperatura, la imanación de saturación va disminuyendo, y entre 85 y 95 K la intensidad del campo magnético no es suficiente para imanar la muestra y la imanación depende linealmente del campo magnético, donde tenemos un estado paramagnético.

Las curvas de imanación en función de la temperatura en un campo magnético constante se han obtenido de las superficies  $M(T, B)$  y se han representado en la figura 4.13. Entre 1 y 3 T el valor de la imanación es muy bajo y sólo se observan dos pequeños cambios de pendiente que corresponden a la transición de fase de segundo orden magnética ( $T_N \simeq 90$  K) y la transición de reorientación de spin ( $T_{SR} \simeq 60$  K). A 4 T, el valor de la imanación ha crecido bastante respecto a los valores de campo magnético inferiores, y se observa un máximo a 15 K y otra anomalía a 85 K. Cuando el campo magnético aplicado



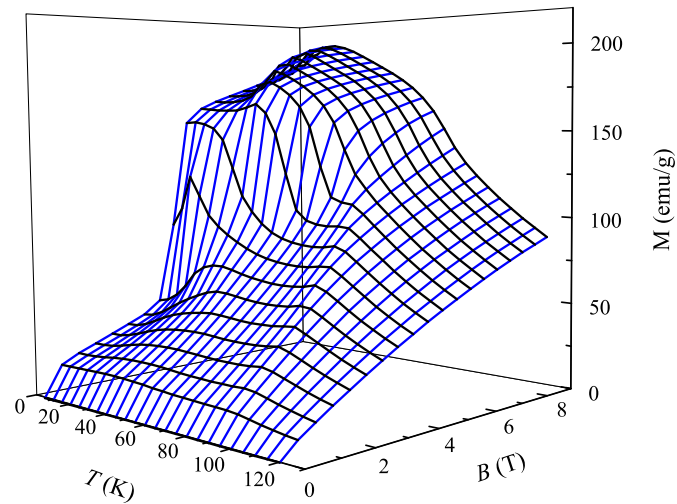


Figura 4.11: Superficies de imanación del  $Tb_5Ge_4$  en función de la temperatura y el campo magnético aplicado.

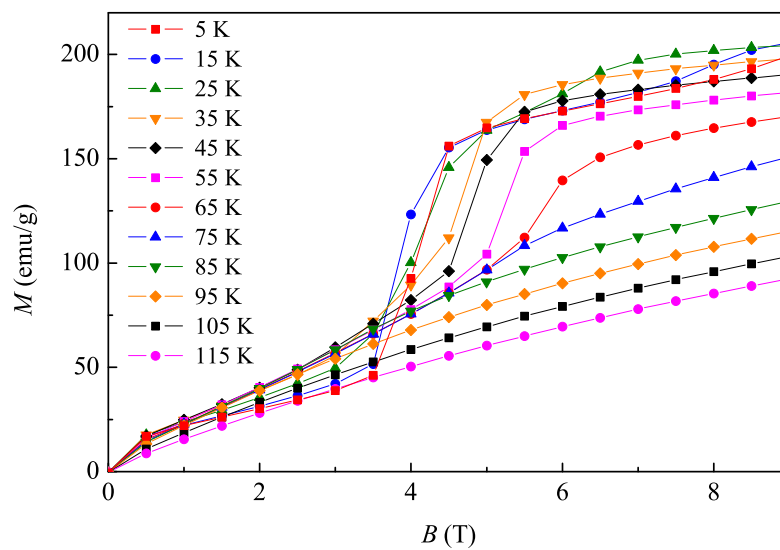


Figura 4.12: Datos experimentales de imanación en función del campo magnético del  $Tb_5Ge_4$

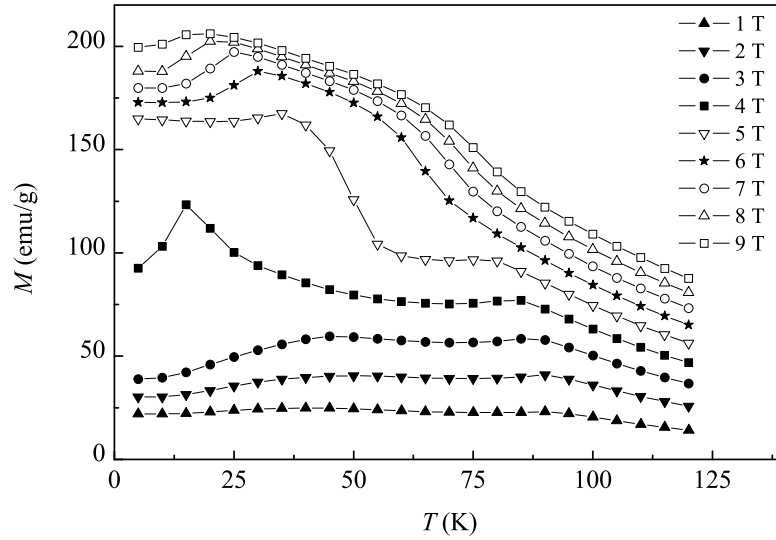


Figura 4.13: Curvas de imanación del  $Tb_5Ge_4$  a campo constante en función de la temperatura obtenidas de los datos experimentales de  $M(T, B)$ .

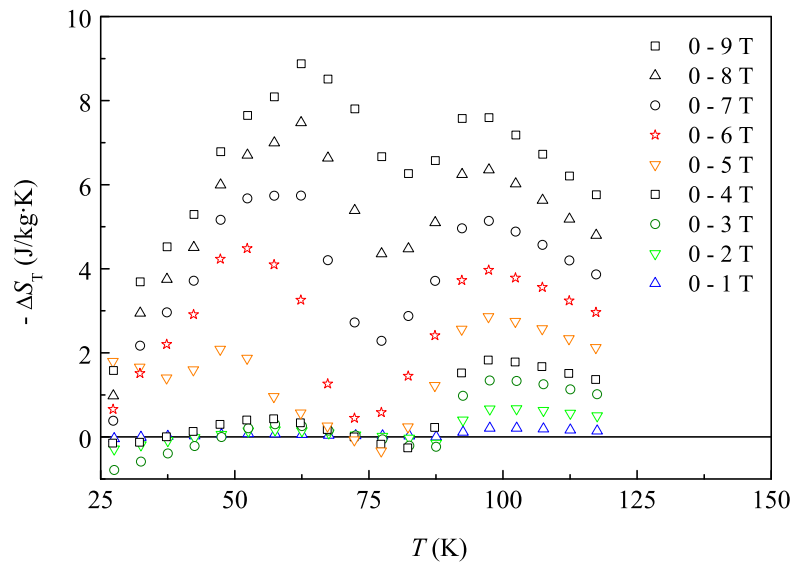


Figura 4.14: Variación isoterma de entropía del  $Tb_5Ge_4$  calculada con la relación de Maxwell a partir de medidas de imanación,  $M(T, B)$ .

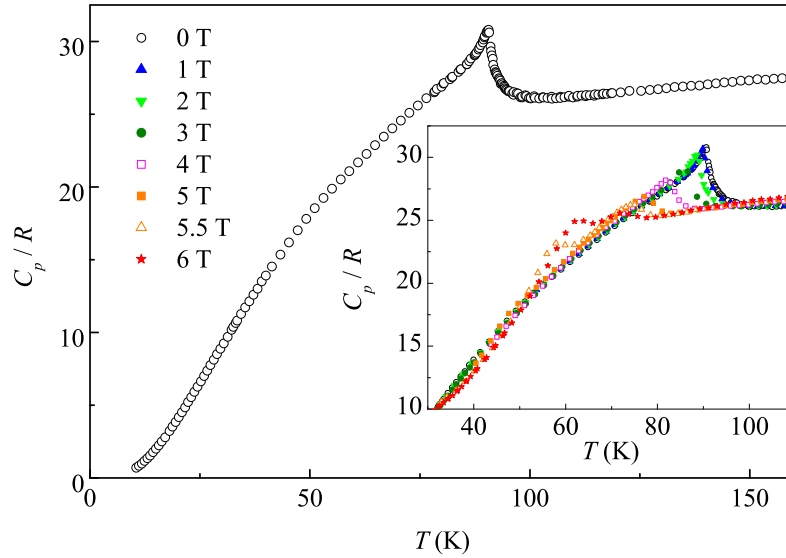


Figura 4.15: Capacidad calorífica por el método de pulso de calor del  $Tb_5Ge_4$ .

es de 5 T se observa una imanación de saturación ( $\sim 164$  emu/g) a baja temperatura, presentando una pequeña anomalía a 40 K. Desde esta temperatura la imanación disminuye a un valor intermedio ( $\sim 95$  emu/g) que permanece prácticamente constante hasta 80 K, donde empieza a disminuir lentamente hacia cero. Se observa que la anomalía a 40 K y 5 T se va desplazando hacia más baja temperatura conforme aumenta el valor del campo magnético, hasta 20 K a 9 T. A partir de esa anomalía la imanación empieza a disminuir de manera suave. El campo magnético va haciendo desaparecer el ordenamiento antiferromagnético, hasta que a partir de 5 T el campo magnético induce un ordenamiento ferromagnético en el material.

La variación isoterma de entropía se ha obtenido con la relación de Maxwell a partir de los datos experimentales de imanación en función del campo magnético y la temperatura,  $M(T, B)$  (figura 4.14). Para incrementos de campo iguales o mayores que 5 T se observan claramente dos máximos que corresponden a la transición de fase antiferromagnética a paramagnética, y a la reorientación de spin. Además, presenta un valor  $\Delta S_T < 0$  debido al ordenamiento ferromagnético inducido para  $B \geq 5$  T. A valores de  $\Delta B \leq 5$  T se observan regiones de temperatura en que  $\Delta S_T > 0$  debido a la persistencia de ordenamiento antiferromagnético a esas temperaturas.

La capacidad calorífica ha sido medida por el método de pulso de calor a

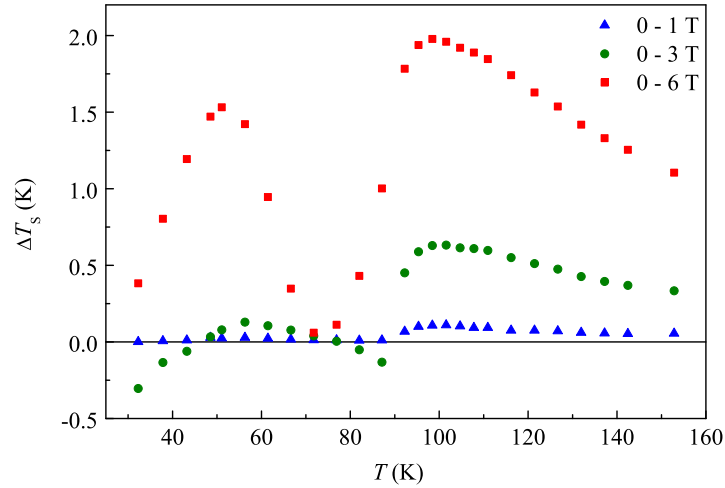


Figura 4.16: Determinación directa de la variación adiabática de temperatura del  $Tb_5Ge_4$ .

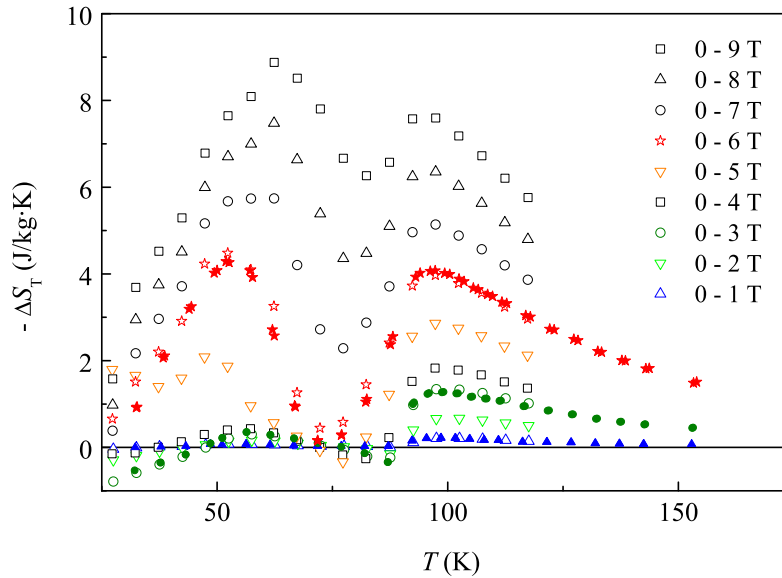


Figura 4.17: Variación isoterma de entropía del  $Tb_5Ge_4$ : obtenido de los datos directos de  $\Delta T_S$  y  $S$  a 0 T (símbolos llenos): 0 - 1 T (triángulos azules), 0 - 3 T (círculos verdes) y 0 - 6 T (estrellas rojas).  $\Delta S_T$  obtenido a partir de  $M(T, B)$  con la relación de Maxwell (ecuación 1.24) (símbolos vacíos)

diferentes campos magnéticos. La capacidad calorífica sin campo magnético fue medida desde 4.2 K hasta 300 K (figura 4.15). Presenta una anomalía de forma lambda a  $T_N = 90.6$  K que corresponde a la transición de fase antiferromagnética a paramagnética sin cambio en su estructura ortorrómbica (O(II)). La transición de reorientación de spin no se aprecia apenas sin campo magnético, ya que solamente se puede apreciar, con la resolución del experimento, un ligero cambio de pendiente en la capacidad calorífica cerca de 60 K. En la figura 4.15 se ha representado la capacidad calorífica a diferentes campos magnéticos. El campo magnético redondea la anomalía de la transición de fase magnética y la desplaza a temperaturas más bajas. El campo magnético induce la aparición de otra anomalía, que se aprecia claramente a 5.5 T y 6 T, que de acuerdo con las medidas de imanación (figura 4.13) corresponde a la transición desde la fase ferromagnética a baja temperatura, inducida por el campo magnético, a otra fase ferromagnética intermedia.

La variación adiabática de temperatura ha sido determinada directamente para incrementos de campo magnético de 0 a 1 T, 3 T y 6 T, y el resultado tras descontar la entropía ganada por el portamuestras y el efecto de la magnetorresistencia del termómetro se muestra en la figura 4.16.

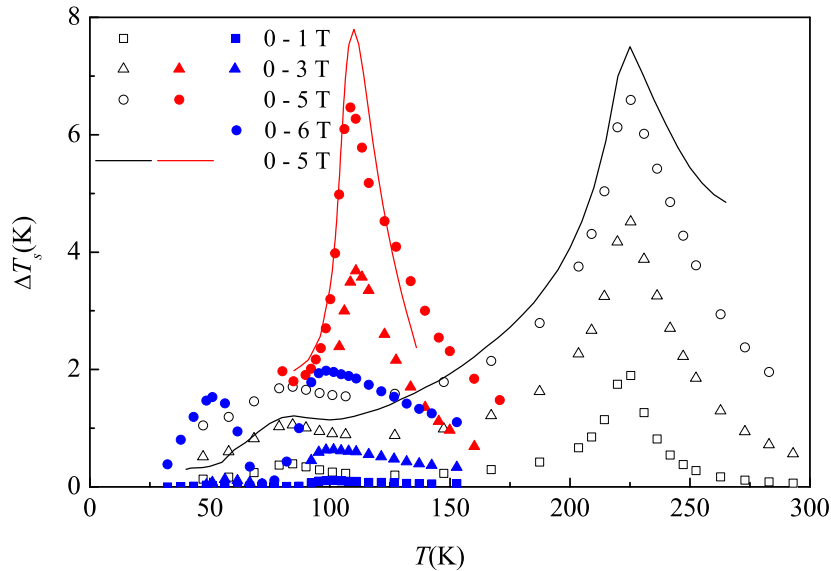


Figura 4.18: Determinación directa de la variación adiabática de temperatura (símbolos) y valores obtenidos de capacidad calorífica (línea continua):  $TbSi_4$  (en negro),  $Tb_5Si_2Ge_2$  (en rojo) y  $Tb_5Ge_4$  (en azul).

La curva de entropía a 0 T se ha obtenido por integración de los datos de capacidad calorífica. La variación isoterma de entropía (figura 4.17) se ha calculado de la función de entropía a 0 T y de la variación adiabática de temperatura determinada directamente.

$\Delta T_S$  y  $\Delta S_T$  presentan dos máximos asociados a la transición de reorientación de spin y la transición de fase antiferromagnética a paramagnética. El signo de  $\Delta T_S$  y  $\Delta S_T$  es el de un material ferromagnético para altos valores del campo magnético, mientras que se observa una inversión en su signo debido a la presencia de fase antiferromagnética.

Comparando los valores obtenidos en los tres compuestos de la serie, observamos que el compuesto  $Tb_5Si_2Ge_2$  presenta efecto magnetocalórico gigante asociado a una transición de fase de primer orden magnética y estructural, presentando altos valores de  $\Delta T_S$  y  $\Delta S_T$  como se observa en las figuras 4.18 y 4.19. Sin embargo, el compuesto  $Tb_5Si_4$  presenta altos valores de efecto magnetocalórico asociado a la transición de fase magnética, pero no tan altos como en el  $Tb_5Si_2Ge_2$  y el compuesto  $Tb_5Ge_4$  presenta valores más bajos que los otros dos compuestos y asociado a la transición magnética.

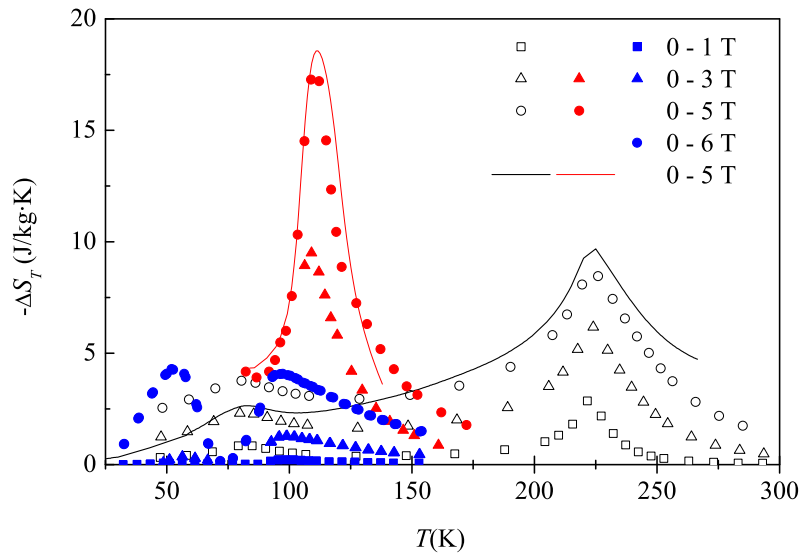


Figura 4.19: Variación isoterma de entropía obtenida de los datos directos de  $\Delta T_S$  y  $S$  a 0 T:  $Tb_5Si_4$  (en negro),  $Tb_5Si_2Ge_2$  (en rojo) y  $Tb_5Ge_4$  (en azul).

### 4.3. Conclusiones

- La presencia de impurezas detectada en el análisis de los diagramas de difracción de Rayos X en polvo en las muestras de  $\text{Tb}_5\text{Si}_4$  y  $\text{Tb}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ , se ha visto también en las anomalías de la capacidad calorífica debidas a la presencia de la fase 1:1, que se encuentra en mayor proporción que el resto de impurezas. Igualmente, en el análisis de los espectros de difracción de neutrones, Magen et al. [18] encontraron que a 2 K el momento magnético de los iones Tb en la fase ferromagnética FM2 era superior al esperado teóricamente, lo que se asociaba a la presencia de impurezas de las fases 1:1 y 5:3.
- La capacidad calorífica en la transición de fase paramagnética a ferromagnética en el  $\text{Tb}_5\text{Si}_4$  y a antiferromagnética en el  $\text{Tb}_5\text{Ge}_4$ , manteniéndose la estructura cristalográfica, presenta la forma típica  $\lambda$  de transiciones segundo orden.
- El compuesto  $\text{Tb}_5\text{Si}_4$  presenta altos valores de efecto magnetocalórico asociados a la transición de fase ferromagnética a paramagnética, manteniendo su estructura ortorrómbica.  $\Delta T_S$  tiene un valor máximo de 6.6 K a 225.3 K para un incremento de campo magnético de 0 a 5 T.  $\Delta S_T$  presenta un máximo de 8.5 J/kg·K a 226 K para  $\Delta B = 5$  T.
- El  $\text{Tb}_5\text{Ge}_4$  presenta dos máximos en  $\Delta T_S$  y  $\Delta S_T$  asociados a la transición de fase antiferromagnética ( $T_N \simeq 90$  K) y a la transición de reorientación de spin ( $T_{SR} \simeq 60$  K). A valores bajos del campo magnético,  $B \leq 5$  T se observa inversión en el signo de  $\Delta T_S$  y  $\Delta S_T$  debido a que el campo magnético no es suficientemente intenso como para inducir el paso a fase ferromagnética, y persiste parte de fase antiferromagnética. A valores altos de campo magnético,  $B > 5$  T, tenemos una fase ferromagnética inducida por el campo y no hay inversión en el signo de  $\Delta T_S$  y  $\Delta S_T$ .
- En el  $\text{Tb}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  se ha observado el desacoplo de la transición magnética y la estructural en enfriamiento [64], por la presencia de un hombro a 108 K en la capacidad calorífica determinada del termograma de enfriamiento.
- El compuesto  $\text{Tb}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  presenta efecto magnetocalórico gigante asociado a la transición de fase de primer orden magneto-estructural.  $\Delta T_S$  presenta un valor máximo de 6.5 K a 108.5 K y  $\Delta S_T$  tiene un máximo de 17.2 J/kg·K a 110 K para un incremento de campo magnético de 5 T.
- El resultado de la determinación directa de  $\Delta T_S$  coincide muy bien con la determinación a partir de datos de capacidad calorífica. La discrepancia en torno a la transición de reorientación de spin radica en los errores

de integración de la capacidad calorífica en ese rango de temperaturas debido a la presencia de varias pequeñas anomalías.



# Capítulo 5

## MnAs y serie $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$

### 5.1. Introducción

El compuesto MnAs es ferromagnético a temperatura ambiente, y experimenta una transición a fase paramagnética a  $T_C = 318$  K acompañada de un cambio de estructura cristalina de hexagonal tipo NiAs (ferromagnética) a estructura ortorrómbica tipo MnP (paramagnética), con un cambio abrupto de volumen de la celda unidad  $\Delta V/V = -1.7\%$  [66]. La entropía de la transición es  $16.4$  J/kg·K calculada con la ecuación de Clausius-Clapeyron,  $dT_C/dp = \Delta V/\Delta S$ , siendo el volumen molar  $V_m = 2.067 \cdot 10^{-5}$  m<sup>3</sup>/mol, y  $dT_C/dp = -165$  K/GPa [67]. Este alto valor hace que este compuesto sea inicialmente interesante para refrigeración magnética a temperatura ambiente. A más alta temperatura, aproximadamente a  $394$  K, presenta una transición de segundo orden de fase ortorrómbica a hexagonal.

El diagrama de fases magnético del MnAs fue determinado por Zieba et al. [66]. El campo magnético desplaza la transición de fase magnética y estructural a temperaturas más altas y disminuye la histéresis térmica. La transición de fase estructural de ortorrómbica a hexagonal a  $394$  K sin campo magnético, es desplazada por el campo hacia temperaturas inferiores, hasta que ambas transiciones convergen en el punto tricrítico, localizado entre  $363$  y  $378$  K, para un valor de campo magnético entre  $9$  y  $10$  T.

La sustitución parcial de arsénico por antimonio,  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ , disminuye la temperatura de la transición de fase ferromagnética a paramagnética, variando  $T_C$  desde  $318$  K a  $220$  K para  $0 \leq x \leq 0.4$  [22, 23], y además, hace desaparecer la transición de fase estructural con  $x \geq 0.1$ , manteniendo la estructura hexagonal en todo el rango de temperaturas y campos [68].

La transición de fase estructural fue estudiada por Ishikawa et al. [68]

en campo magnético por difracción de rayos X en los compuestos MnAs y  $MnAs_{0.9}Sb_{0.1}$ . En el MnAs se observó la transición de estructura ortorrómbica tipo MnP a hexagonal tipo NiAs, partiendo del estado paramagnético a 319 K, produciéndose por encima de 3.5 T. Al reducir el campo magnético se restablece la fase ortorrómbica tipo MnP por debajo de 1 T. Sin embargo, en la composición  $MnAs_{0.9}Sb_{0.1}$  partiendo del estado paramagnético a 300 K, cuando se aplica el campo magnético no hay cambio en la estructura cristalina, manteniéndose hexagonal tipo NiAs, pero sí se produce cambio significativo en los parámetros de la celda unidad, y por tanto en su volumen. Además, observaron la coexistencia de fases con distintos parámetros de red en la transición de primer orden en el  $MnAs_{0.9}Sb_{0.1}$ , en los diagramas de difracción de rayos X al variar la temperatura en torno a  $T_C$  sin campo magnético, y al variar el campo a temperatura fija.

El efecto magnetocalórico gigante cerca de temperatura ambiente fue observado en las composiciones con  $x \leq 0.3$ , mientras que con  $x = 0.4$  hay un reducción significativa de la magnitud de  $\Delta S_T$  [23].

La temperatura de Curie variable con la composición,  $x$ , cerca de temperatura ambiente, entre 220 y 318 K, junto a los altos valores de  $\Delta S_T$  hace a esta serie de compuestos un sistema muy interesante para refrigeración magnética a temperatura ambiente.

El compuesto MnSb es ferromagnético con estructura hexagonal tipo NiAs. La composición estequiométrica no es estable, siendo su fase estable rica en manganeso,  $Mn_{1+\delta}Sb$ , más un precipitado de antimonio [69]. Sin embargo el compuesto MnAs sí que es estable en su composición 1:1. El exceso de átomos de manganeso en  $Mn_{1+\delta}Sb$  ocupan los sitios intersticiales al azar, por tanto la imanación y la temperatura de Curie disminuyen con el aumento en la concentración de manganeso. Los átomos intersticiales de manganeso no tienen momento magnético pero disminuyen el momento efectivo del resto de átomos de manganeso [70].

En el sistema ternario  $MnAs_{1-x}Sb_x$ , las composiciones sin exceso de manganeso son estables aunque aparece una fase secundaria de antimonio, lo que hace suponer que haya átomos de manganeso en los sitios intersticiales. Basándose en esto Morikawa et al. estudiaron las propiedades magnéticas de la composición  $Mn_{1+\delta}As_{0.75}Sb_{0.25}$  con  $\delta = 0.00, 0.03, 0.05, 0.08, 0.11$ . El aumento de  $\delta$  disminuye la temperatura de Curie y la imanación de saturación. La transición de fase ferromagnética a paramagnética es de primer orden para  $\delta \leq 0.05$ , así como el efecto magnetocalórico gigante se mantiene también hasta  $\delta=0.05$ .

La presencia de átomos de manganeso intersticiales explica la dependencia de la temperatura de Curie con la concentración  $x$ . La temperatura de Curie disminuye al aumentar  $x$ , alcanza un valor mínimo aproximadamente para

$x = 0.4$  y entonces aumenta hasta 600 K a  $x = 1$ . En el sistema ternario, ambos parámetros de red  $a$  y  $c$  aumentan al ir creciendo la concentración de antimonio, se esperaría que  $T_c$  aumentara con ella, sin embargo se observa lo contrario hasta  $x = 0.4$ . Esta dependencia anómala se debe a los átomos de manganeso intersticiales que reducen la constante de canje y el momento magnético del resto. Para  $x > 0.4$ , el número de sitios intersticiales está casi saturado y la temperatura de Curie aumenta debido a la expansión de la red.

Por otra parte, Wada et al. [71] estudiaron el efecto de los tratamientos térmicos en la transición de fase ferromagnética a paramagnética. Se encontró que la temperatura óptima de recocido, para que la transición sea de primer orden, varía de 800 a 600 °C al aumentar  $x$  de 0.1 a 0.4. Además el tratamiento térmico descrito por Wada et al. disminuye la aparición de la fase secundaria de antimonio, mejorando la homogeneidad de la muestra. Además observaron que el efecto magnetocalórico gigante permanece con los tratamientos térmicos detallados en [71] para las composiciones con  $x = 0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$  con  $\delta = 0, 0.02, 0.03$  y  $0.04$  respectivamente.

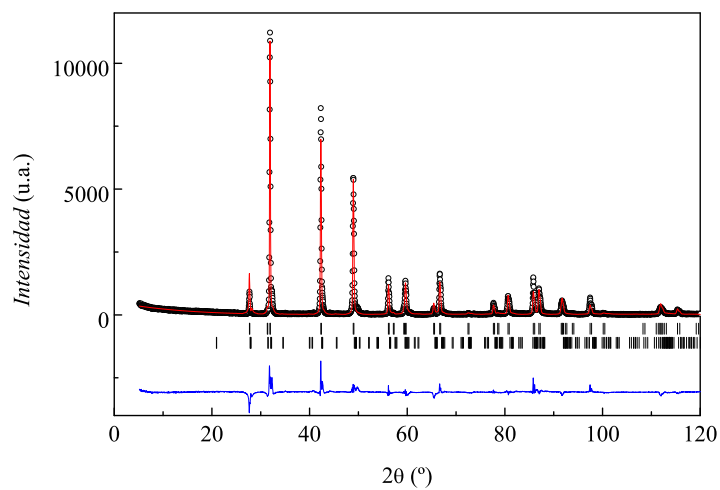
La presión hidrostática en el MnAs disminuye la temperatura de transición de la fase hexagonal tipo NiAs a fase ortorrómbica tipo MnP, lo que muestra experimentalmente que la constante de canje aumenta con el volumen. El diagrama de fases de temperatura en función de la presión hidrostática fue determinado en [67, 72].

Estas propiedades dan a esta familia su comportamiento especial como compuestos con efecto magnetocalórico gigante, y ha sido estudiada con el modelo teórico de Bean y Rodbell [37, 73], y el compuesto puro MnAs también con el modelo de Pytlik y Zieba [74].

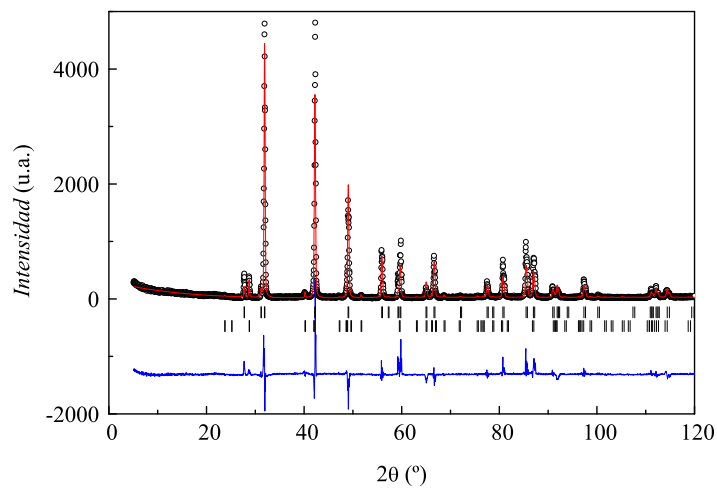
## 5.2. Resultados experimentales

La síntesis de las cuatro muestras fue realizada por H. Wada. La síntesis del compuesto puro MnAs se realizó por reacción de estado sólido de los constituyentes y fue descrita en [22]. Las muestras con sustitución de antimonio por arsénico con composiciones  $\text{MnAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ ,  $\text{Mn}_{1.03}\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}$  y  $\text{Mn}_{1.04}\text{As}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}$  fueron también preparadas por reacción de estado sólido de sus constituyentes como se describe en [71].

Se realizó difracción de rayos X en polvo a temperatura ambiente en el Servicio de Difracción de Rayos X y Análisis por Fluorescencia de la Universidad de Zaragoza. Se observó que la fase principal en los cuatro compuestos tenía estructura hexagonal tipo NiAs ( $P6_3mmc$ ). En el compuesto puro MnAs se observó una pequeña cantidad de fase secundaria con estructura ortorrómbica

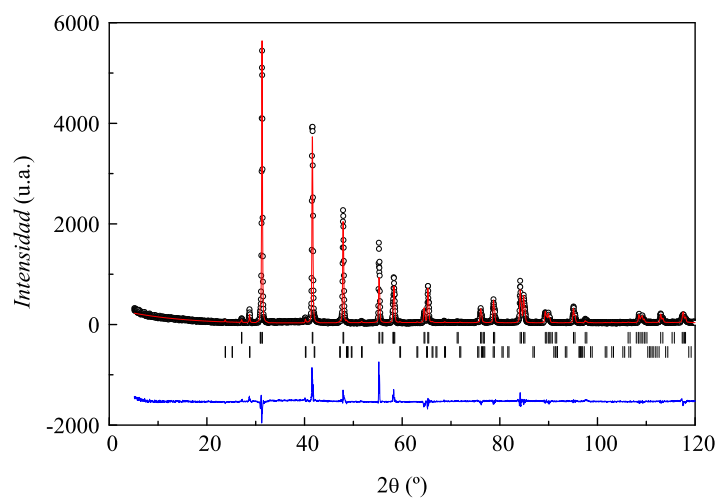


(a)

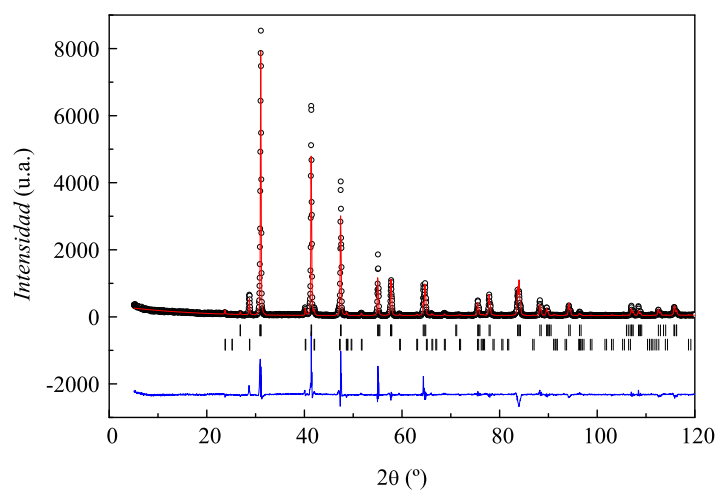


(b)

Figura 5.1: Diagramas de difracción de rayos X en polvo: puntos experimentales (símbolos), perfil calculado con el software FULLPROF de refinamiento de Rietveld (línea roja), diferencia entre puntos experimentales y perfil calculado (línea azul) y reflexiones de Bragg (líneas verticales) de la fase principal tipo  $NiAs$  en la fila superior y de la fase secundaria en la fila inferior: (a)  $MnAs$ , (b)  $MnAs_{0.9}Sb_{0.1}$ .



(a)



(b)

Figura 5.2: Diagramas de difracción de rayos X en polvo: puntos experimentales (símbolos), perfil calculado con el software FULLPROF de refinamiento de Rietveld (línea roja), diferencia entre puntos experimentales y perfil calculado (línea azul) y reflexiones de Bragg d(líneas verticales) de la fase principal tipo NiAs en la fila superior y de la fase secundaria en la fila inferior: (a)  $\text{Mn}_{1.03}\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}$ , (b)  $\text{Mn}_{1.04}\text{As}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}$

tipo MnP ( $Pnma$ ) (fila inferior de las reflexiones de Bragg en la figura 5.1(a)). En las muestras con sustitución parcial de arsénico por antimonio se observó también una fase secundaria de antimonio en una proporción muy pequeña (fila inferior de las reflexiones de Bragg en las figuras 5.1(b), 5.2(a) y 5.2(b)).

### 5.2.1. MnAs

La capacidad calorífica se midió en la instalación de calorimetría adiabática descrita en la sección 2.6 del capítulo 2. En la primera medida sin campo magnético entre 80 y 340 K se observó una anomalía a 320 K. Posteriores medidas mostraron una temperatura de transición inferior,  $T_C = 316$  K (figura 5.3). Este desplazamiento de la transición se observó también en las medidas de imanación como se explicará más adelante, y es debido a un proceso de curado de la muestra al someterla a ciclos de calentamiento y enfriamiento. Esta anomalía corresponde a la transición de primer orden de fase ferromagnética a paramagnética acompañada de un cambio de estructura hexagonal a ortorrómbica.

Se realizó una medida de la capacidad calorífica a 0 T por calorimetría diferencial de barrido (DSC) entre 200 y 450 K, donde se observó la transición de fase de segundo orden de estructura ortorrómbica a hexagonal alrededor de 390 K (figura 5.4).

La medida de capacidad calorífica sin campo magnético entre 4.5 K y 120 K se realizó por el método de relajación en un equipo PPMS (capítulo 2 sección 2.4). Estos datos están de acuerdo con los resultados adiabáticos en la región de solapamiento desde 80 K hasta 120 K, con una precisión mejor que el 0.6 %.

El termograma de enfriamiento sin campo magnético mostró que existe una histéresis térmica de 10 K. Tras enfriar desde la fase paramagnética hasta la fase ferromagnética a 307 K, justo por encima de la temperatura de transición en enfriamiento, se midió la capacidad calorífica hasta 322 K obteniendo la capacidad calorífica de la fase paramagnética en estado metastable (círculos llenos en la figura 5.3).

La entalpía de la transición sin campo magnético fue determinada en una medida independiente de la entalpía global (Capítulo 2 sección 2.6.2) cubriendo toda la transición. El valor resultante para la entalpía de transición es 1004 J/mol y la entropía de la transición es 24.46 J/kgK, ligeramente mayores que los valores dados en [75]. La entalpía y entropía de la transición también se obtuvieron por integración de los datos adiabáticos de capacidad calorífica y los termogramas. La entalpía de transición obtenida del termograma de calentamiento está de acuerdo con el valor de la medida de entalpía global y ambos

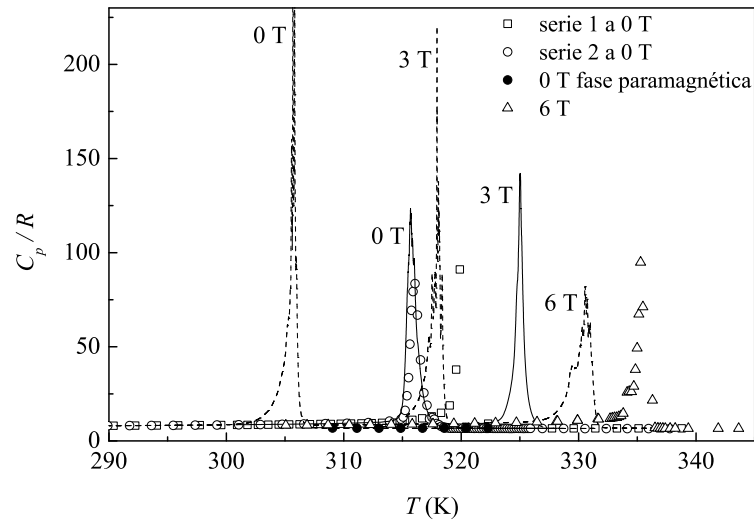


Figura 5.3: Capacidad calorífica a campo constante del MnAs: método de pulso de calor (símbolos), termogramas de enfriamiento (líneas discontinuas) y termogramas de calentamiento (líneas continuas).

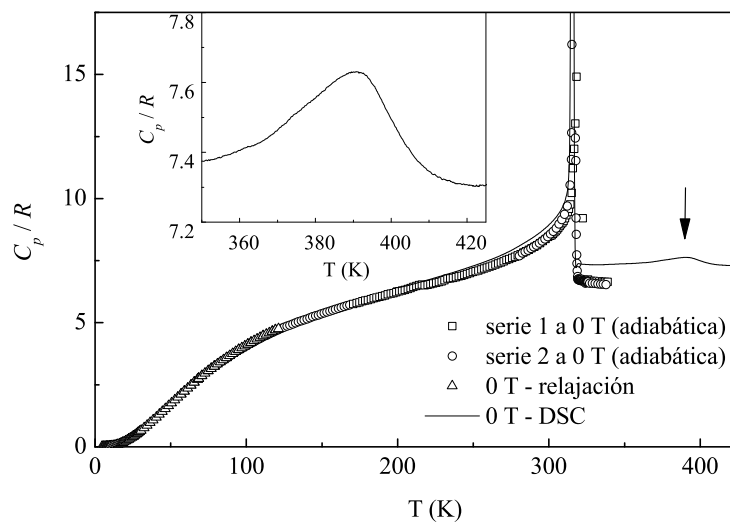


Figura 5.4: Capacidad calorífica a 0 T del MnAs: método de pulso de calor (símbolos) y por calorimetría diferencial de barrido (línea continua). En el cuadro interno se ha representado una ampliación de la transición de fase estructural de ortorrómbica a hexagonal.

Tabla 5.1: Temperatura, entalpía y entropía de transición a varios campos magnéticos del MnAs.

$B$ (T)	$T_{max}$ (K)	$\Delta H$ (J/mol)	$\Delta S$ (J/kg·K)	Datos
Calentamiento				
0		1004(5)	24.46	entalpía global
0	315.7(1)	1002(5)	24.4	termograma
0	316.1(1)	800(200)	20	pulso de calor
1	318.3(2)	927(5)	22.41	termograma
2	321.5(2)	888(5)	21.26	termograma
3	325.0(1)	854(5)	20.23	termograma
4	328.6(1)	805(5)	18.89	termograma
5	332.1(2)	762(5)	17.67	termograma
6	335.3(2)	731	16.77	pulso de calor
Enfriamiento				
0	305.68(1)	1226(5)	30.86	termograma
1	309.97(1)			termograma
2	313.9(1)	1105(5)	27.08	termograma
3	317.93(1)			termograma
4	322.47(1)			termograma
5	326.56(1)	932(5)	21.96	termograma
6	330.63(1)	879(5)	20.5	termograma

son mayores que el valor determinado de los datos de pulso de calor. Este compuesto presenta una transición de primer orden con efectos de avalancha que se revelan en los múltiples picos en los termogramas, y el tiempo de relajación necesario después de un pulso de calor en la transición es muy largo. Debido a esto, los valores de  $C_{p,B}$  del método de pulso de calor son subestimados y por tanto lo mismo sucede con los valores obtenidos de la entalpía y la entropía de transición.

La capacidad calorífica a 6 T, también presenta una anomalía, desplazada a 335 K y con un pequeño hombro a 334 K (figura 5.3). Una histéresis térmica de 4.6 K fue observada en el termograma de enfriamiento a 6 T. Termogramas de calentamiento y enfriamiento fueron realizados para campo aplicados entre 0 y 6 T para obtener la capacidad calorífica. Algunos termogramas presentan varios picos durante la transición de fase debido al efecto de avalanchas.

La temperatura, entalpía y entropía de transición fueron obtenidas para varios valores de campo magnético y se presentan en la tabla 5.1. Las principales características que se observan son:



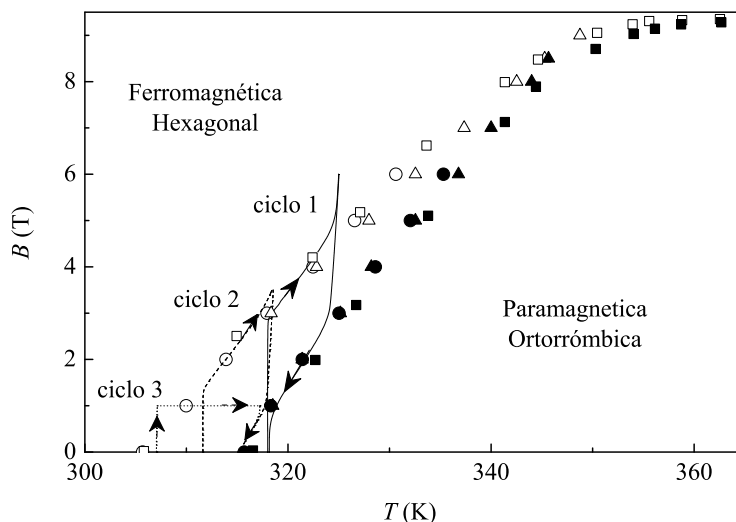


Figura 5.5: Diagrama de fases magnético del MnAs: ciclos de campo (líneas), transición de ferromagnética a paramagnética (círculos, triángulos y cuadrados llenos) y transición de paramagnética a ferromagnética (círculos, triángulos y cuadrados vacíos). Las líneas de transición de fase han sido obtenidas de  $C_{p,B}$  (círculos), de  $M(T, B)$  (triángulos) y obtenidas por Zieba et al. (cuadrados) [66].

- La temperatura de transición aumenta con el campo magnético.
- Existe una histéresis térmica que disminuye con el campo magnético.
- La entropía y entalpía de transición disminuyen con el campo magnético tanto en medidas en calentamiento como en enfriamiento.

La figura 5.5 muestra el diagrama de fases magnético deducido de los datos de  $C_{p,B}$ . Muestra dos líneas rectas que definen la transición de fase ferromagnética a paramagnética (círculos llenos) y la transición de fase de paramagnética a ferromagnética (círculos vacíos). Estas líneas de transición de fase definen el límite de la región de estabilidad de ambas fases. En la región entre ambas líneas ambas fases son estables, y la fase dependerá de la historia térmica. Nuestro diagrama de fases coincide con el obtenido en [66] de datos de imanación y cambio de volumen, que muestra que ambas líneas coinciden en el punto crítico cerca de 365 K y 9.5 T, donde la transición debería ser de segundo orden.

Para analizar el proceso térmico de la muestra se han realizado ciclos de campo magnético en la proximidad de la región de coexistencia de fases. El ciclo 1 de la figura 5.5 se explicó en el capítulo 3 sección 3.1.2. En este ciclo se

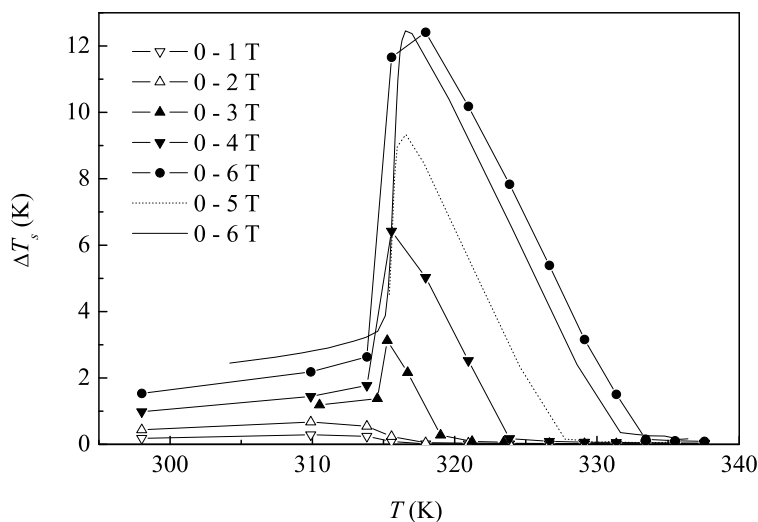


Figura 5.6: Variación adiabática de temperatura del MnAs: medida directa (símbolos) y calculada de los datos de  $C_{p,B}$  (líneas).

observa la existencia de un campo umbral a partir del cual la temperatura de la muestra aumenta debido a la aplicación del campo magnético. En este ciclo se pone de manifiesto la conversión de fases observada por Ishikawa et al. [68] en su estudio de rayos X en polvo con campo magnético en MnAs.

En el ciclo 2 (línea discontinua de la figura 5.5) el estado inicial a 311.6 K se alcanzó enfriando desde la fase paramagnética. Después de haber realizado un ciclo de campo magnético, el estado final a campo nulo y  $T_C$  es una mezcla de las dos fases. El mismo estado final se alcanzó en la realización del ciclo 3 (línea de puntos de la figura 5.5). Se inició en la fase ferromagnética calentando hasta 307 K. A esta temperatura se aplicó un campo magnético de 1 T, a continuación se calentó la muestra hasta 317 K a campo constante de 1 T, y por último, se disminuyó el campo a cero en condiciones adiabáticas. La temperatura disminuyó a 3.34 K/T hasta  $T_C$  recorriendo la línea de transición de fase de ferromagnética a paramagnética, siendo el estado final una mezcla de fases.

Medidas directas de la variación adiabática de temperatura se han realizado aplicando el campo magnético con incrementos sucesivos a 0 - 0.25 - 0.5 - 1 - 2 - 4 - 6 T. Se realizó una medida independiente de 0 - 3 T - 0. La variación de temperatura fue muy pequeña para campos inferiores a 2 T (figura 5.6), de acuerdo con el diagrama de fases que muestra que la variación de temperatura

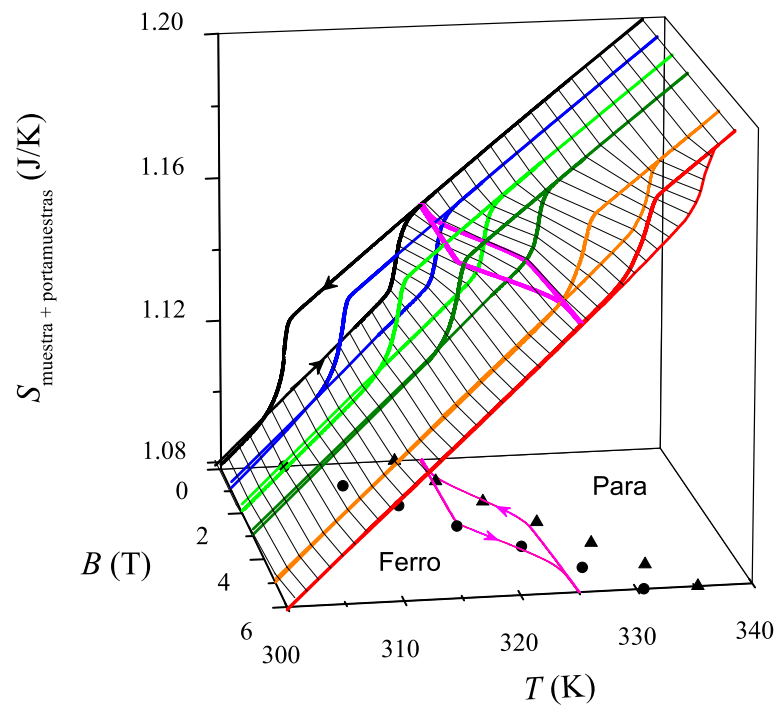


Figura 5.7: Funciones de entropía del MnAs a diferentes campos magnéticos (0 T en negro, 1 T en azul, 2 T en verde, 3 T en verde oscuro, 5 T en naranja y 6 T en rojo) en calentamiento y en enfriamiento (indicado por el sentido de las flechas). En el plano B-T se representa el diagrama de fases magnético con la línea de transición de fase ferromagnética a paramagnética (triángulos) y de paramagnética a ferromagnética (círculos).

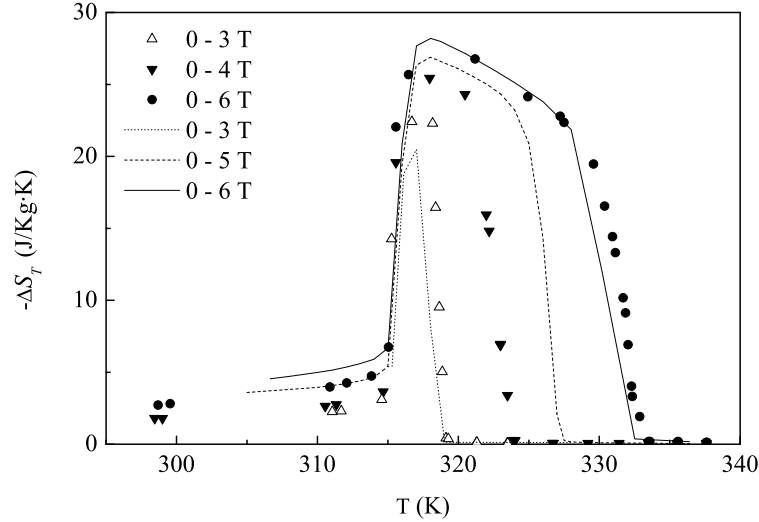


Figura 5.8: Variación isoterma de entropía del MnAs: calculada de los datos de  $C_{p,B}$  (líneas) y de la medida directa de  $\Delta T_S$  (símbolos).

comienza cuando se alcanza un campo umbral superior a 2.5 T y a  $T_{inicial} > T_C$ .

Se ha obtenido la variación adiabática de la muestra tras corregir la entropía ganada por el portamuestras. Se han empleado los dos métodos explicados en la sección 3.1.1. En el primer método, la entropía a campo final es la del estado final de la muestra en el diagrama de fases (figura 5.5), que corresponde a la entropía del proceso de enfriamiento  $S(T, B_2)$  que se conoce a partir de los datos de  $C_{p,B_2}$  en enfriamiento. Los datos de  $C_{p,B_2}$  en calentamiento no deben ser empleados para esta corrección ya que corresponden a la transición de fase de ferromagnética a paramagnética, mientras que los ciclos de campo demuestran que la transición ocurre en la línea de transición de paramagnética a ferromagnética (línea de enfriamiento de la figura 5.5).

El resultado de las medidas directas de la variación adiabática de temperatura de la muestra con diferentes incrementos desde 0 hasta  $B \leq 6$  T se representan en la figura 5.6. Se observa un aumento abrupto cerca de 316 K, alcanzando un valor máximo de 12.4 K a  $T = 318$  K para  $\Delta B = 6$  T, disminuyendo suavemente al aumentar la temperatura.

Las curvas de entropía a diferentes campos magnéticos se han calculado por integración de  $C_{p,B}/T$  (ecuación 1.21). A campo magnético nulo la entropía se ha obtenido entre 4.5 y 340 K, de las medidas por calorimetría adiabática y de relajación. Debido a la falta de datos de capacidad calorífica desde baja

temperatura a diferentes campos magnéticos, se han ajustado las curvas de entropía haciendo que  $T(S, B) = T(S, B = 0) + \Delta T_S$  en la región de alta temperatura, donde el incremento adiabático de temperatura es muy pequeño.

También se ha obtenido la entropía de los termogramas de enfriamiento a diferentes campos magnéticos, ajustándolas para que coincidan por encima y lejos de la transición con la entropía correspondiente al mismo valor de campo magnético en calentamiento. En la figura 5.7 se ha representado una vista tridimensional de las funciones de entropía totales en calentamiento y en enfriamiento a diferentes campos magnéticos. En el plano B-T se ha representado el diagrama de fases magnéticos y el ciclo 1. Se observa la evolución térmica de la muestra en aplicación de campo magnético pasando por las curvas de entropía en enfriamiento mientras que al quitar el campo magnético pasa por las de calentamiento.

A partir de la curva de entropía a 0 T en calentamiento y a  $B_2$  en enfriamiento se ha obtenido  $\Delta T_S$  y  $\Delta S_T$ .  $\Delta T_S$  deducido de  $C_{p,B}$  (figura 5.6) tiene la misma forma que el  $\Delta T_S$  directo. Las pequeñas diferencias son debidas a pequeños errores en la determinación indirecta.  $\Delta S_T$  ha sido también deducido de la curva de entropía a 0 T y los datos directos de  $\Delta T_S$  (figura 5.8) obteniendo muy buen acuerdo entre ambas determinaciones. Para  $\Delta B = 6$  T,  $\Delta S_T$  presenta un plateau entre 316 y 330 K, con un máximo de 28.2 J/kgK.

Las curvas de entropía explican porqué la entropía de la transición aumentando la temperatura,  $\Delta S_{cal}$ , es menor que disminuyendo la temperatura,  $\Delta S_{enf}$ , ya que la entropía de la fase paramagnética y la ferromagnética son dos líneas rectas de distinta pendiente que convergen en el punto crítico (figura 5.9).

En la figura 5.10 se han representado las funciones de entropía a 0 T aumentando y disminuyendo la temperatura, las cuales se cruzan en la fase ferromagnética. El cruce es debido, como se explicó en la sección 1.4.4, a que en la medida de capacidad calorífica aumentando la temperatura, el calor suministrado a la muestra no es  $T \cdot \Delta S$ , siendo  $\Delta S$  la entropía de la transición, sino que es menor que ésta. Mientras que en la medida disminuyendo la temperatura sucede lo contrario. Al aumentar el campo magnético la transición se suaviza, disminuyendo la histéresis y la entropía y la entalpía de la transición, de manera que este cruce va disminuyendo hasta desaparecer (entropía a 6 T en la figura 5.10).

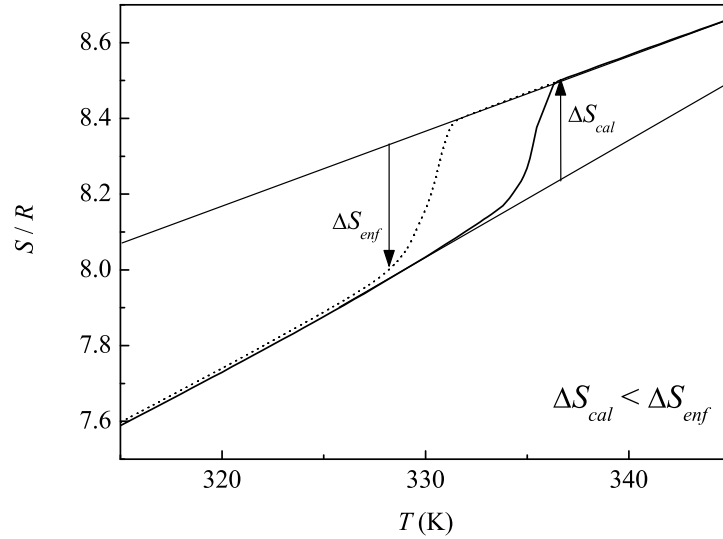


Figura 5.9: Funciones de entropía a 6 T del MnAs obtenidas de los datos de  $C_{p,B}$  de termogramas de calentamiento (línea continua) y enfriamiento (línea de puntos) donde  $\Delta S_{cal} < \Delta S_{enf}$ .

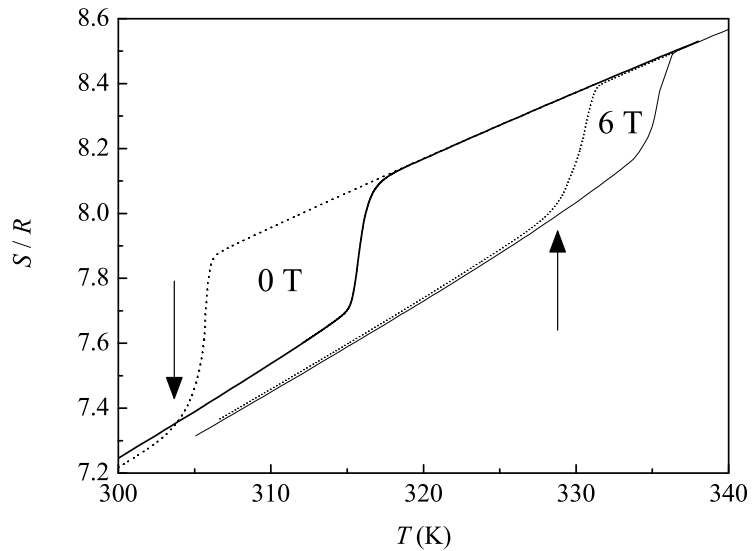


Figura 5.10: Funciones de entropía a 0 y 6 T del MnAs obtenidas de los datos de  $C_{p,B}$  en calentamiento (línea continua) y enfriamiento (línea de puntos).

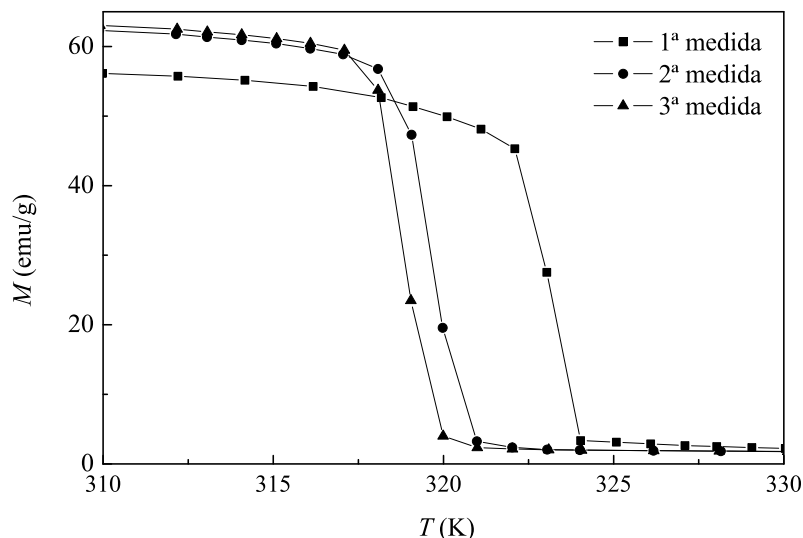
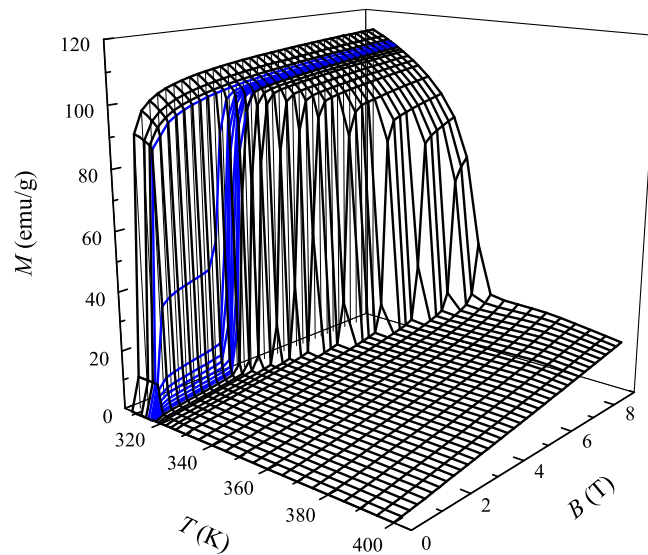


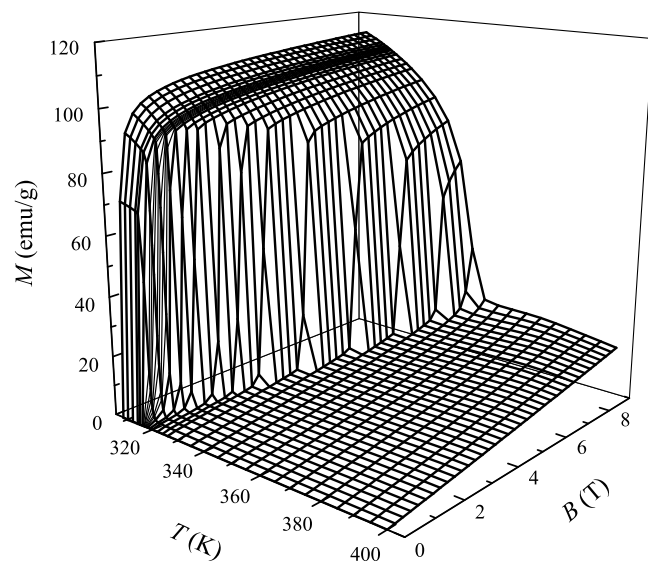
Figura 5.11: Medidas sucesivas de imanación en función de la temperatura a 1 T donde se observa una progresiva disminución de la temperatura de transición y un aumento de la imanación de saturación.

Inicialmente se midió la imanación en función de la temperatura en un campo magnético constante de 1 T (figura 5.11). En la primera medida se observó la existencia de la transición de fase de primer orden aproximadamente a 323 K. Tras enfriar desde 340 K se realizó una segunda medida y se observó un aumento del valor de la imanación en la fase ferromagnética y una disminución de la temperatura de transición hasta 320 K. Se dejó enfriar de nuevo hasta el estado ferromagnético, y se realizó una tercera medida donde se observó que la temperatura de transición había vuelto a disminuir, hasta aproximadamente 319 K, y el valor de saturación de la imanación había aumentado ligeramente. Este fenómeno está asociado con un proceso de recocido de la muestra al someterla a sucesivos ciclos de calentamiento y enfriamiento, hasta que termina por desaparecer. Este mismo proceso de curado se observó en las medidas de capacidad calorífica como se ha visto anteriormente.

Las medidas de imanación a temperatura constante se realizaron en un equipo PPMS (sección 2.3) entre 308 y 400 K, aumentando el campo desde un valor inicial de 0 T en incrementos de 0.25 T hasta 9 T, y a continuación disminuyendo el campo hasta 0 T tomando también la medida cada 0.25 T. En las figuras 5.12(a) y 5.12(b) se ha representado una vista tridimensional de la superficie  $M(T, B)$  en el proceso de aumentar y disminuir el campo



(a)



(b)

Figura 5.12: Superficies de imanación en función de la temperatura y el campo magnético aplicado en el MnAs: aumentando (a) y disminuyendo (b) el campo magnético.



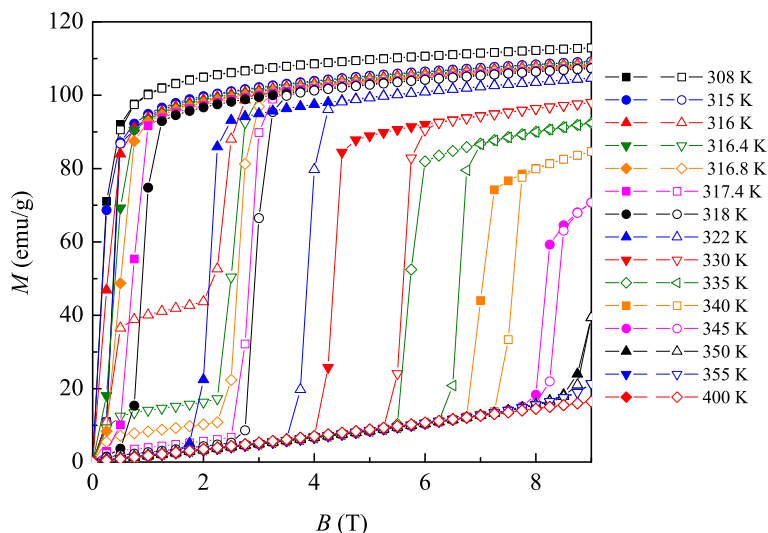


Figura 5.13: Datos experimentales de imanación en función del campo magnético, aumentando (símbolos abiertos) y disminuyendo (símbolos llenos) a temperatura constante del MnAs

magnético, respectivamente. En la figura 5.12(a) se ha resaltado con líneas azules las isoterma de imanación entre 315 y 318 K, donde tiene lugar la transición de primer orden sin campo magnético aplicado.

La imanación en función del campo magnético a temperatura constante se ha representado en la figura 5.13, con símbolos abiertos el proceso de aumentar el campo magnético y con símbolos llenos el proceso de disminuirlo. A temperatura inferior a la de la transición de fase sin campo magnético, entre 308 y 315 K, inicialmente la muestra está en estado ferromagnético y al aplicar el campo magnético su imanación tiende a su valor de saturación. Al aumentar la temperatura hasta 316 K la muestra se encuentra en un estado metastable de mezcla de las dos fases: ferromagnética y paramagnética. La aplicación de un campo magnético pequeño, 1 T, orienta la parte de la muestra en estado ferromagnético, observándose un salto intermedio en la imanación con un valor inferior a la mitad del valor de saturación. Cuando el campo alcanza un valor umbral, entre 2 y 3 T (ver figura 5.5), tal que se produce la transición de fase, toda la muestra pasa a estado ferromagnético y la imanación aumenta bruscamente para tender a la saturación. Este salto intermedio en la imanación se observa en las isoterma entre 316 y 318 K, región de temperatura donde tiene lugar la transición de fase de primer orden sin campo magnético y la muestra

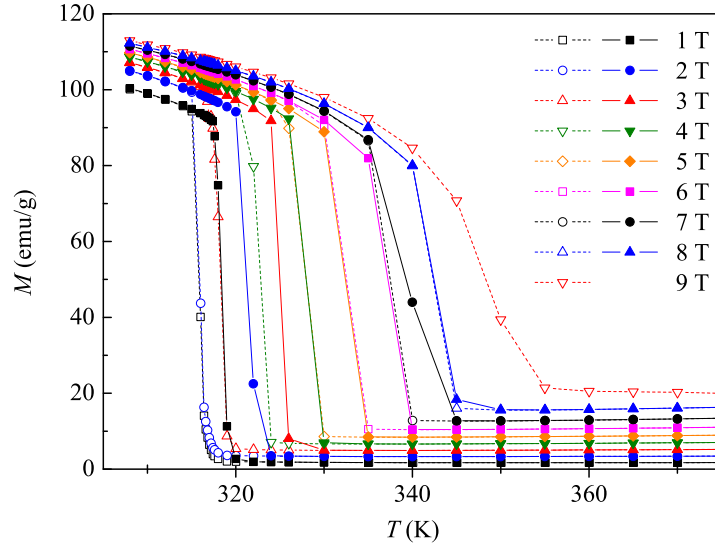


Figura 5.14: Curvas de imanación del MnAs a campo constante en función de la temperatura obtenidas de los datos experimentales de  $M(T, B)$  aumentando (símbolos vacíos) y disminuyendo (símbolos llenos) el campo magnético.

se encuentra en un estado metastable de mezcla de fases. A temperaturas mayores que 318 K la transición de estado paramagnético a ferromagnético se produce cuando se alcanza el valor de campo magnético suficiente para inducirla, campo umbral. Este valor de campo magnético es mayor conforme se sube en temperatura, hasta que no es suficientemente intenso como para producir la transición y se observa la dependencia lineal de la imanación con el campo magnético, a partir de 355 K.

Al disminuir el campo magnético desde su valor máximo de 9 T y temperatura menor que la temperatura crítica, la muestra se encuentra en fase ferromagnética, que es un estado estable, y tiene lugar la transición a fase paramagnética cuando alcanza un valor del campo magnético que es inferior al del proceso de aumentar el campo magnético. Así en el proceso de aumentar y disminuir el campo magnético se observa el carácter de primer orden de la transición en la histéresis magnética y térmica que presenta. La histéresis disminuye al aumentar la temperatura permaneciendo hasta 350 K.

Se ha obtenido la imanación en función de la temperatura a campo magnético constante (figura 5.14), a partir de las superficies  $M(T, B)$  de aumento y disminución del campo magnético. En estas curvas se observa que, de las isotermas de imanación aumentando el campo magnético, se obtienen las curvas de

imanación a campo magnético constante en las que la transición es inducida al disminuir la temperatura, transición de fase paramagnética a ferromagnética. De la misma manera, las curvas de imanación a campo magnético en que la transición es inducida cuando la temperatura aumenta se obtienen de las curvas isoterma de imanación del proceso de disminuir el campo magnético, transición de fase ferromagnética a paramagnética. Se observa cómo el campo magnético desplaza la transición a temperaturas más altas, pero la histéresis permanece hasta 7 T y apenas se observa a 8 T, además de suavizar bastante la transición a 9 T, cercano al campo crítico.

Las temperaturas de transición se han obtenido de las curvas de imanación en función de la temperatura a campo magnético constante en el punto de inflexión de la imanación (figura 5.14). El diagrama de fases magnéticas determinado de medidas de imanación coincide muy bien con el de medidas de capacidad calorífica y el de Zieba et al. de datos de imanación y cambio de volumen [66].

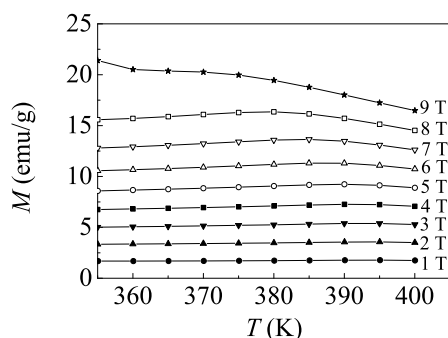


Figura 5.15: Imanación en función de la temperatura a campo magnético constante entre 355 y 405 K.

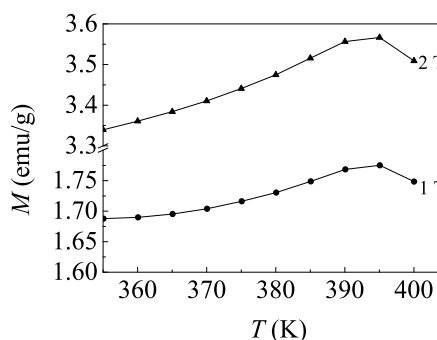
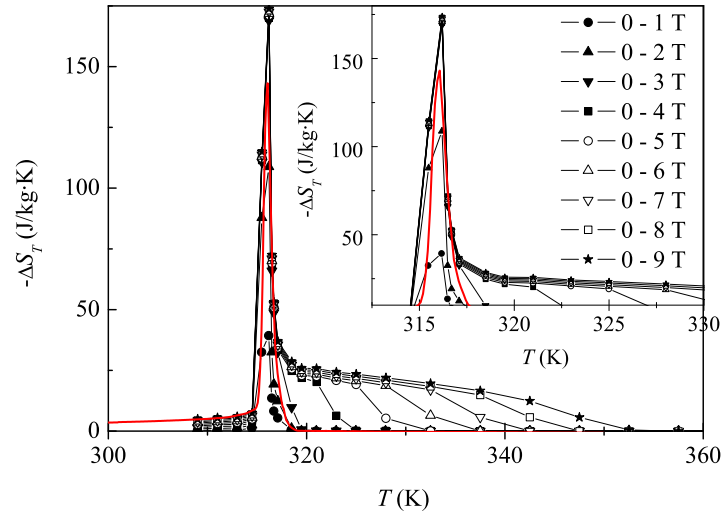
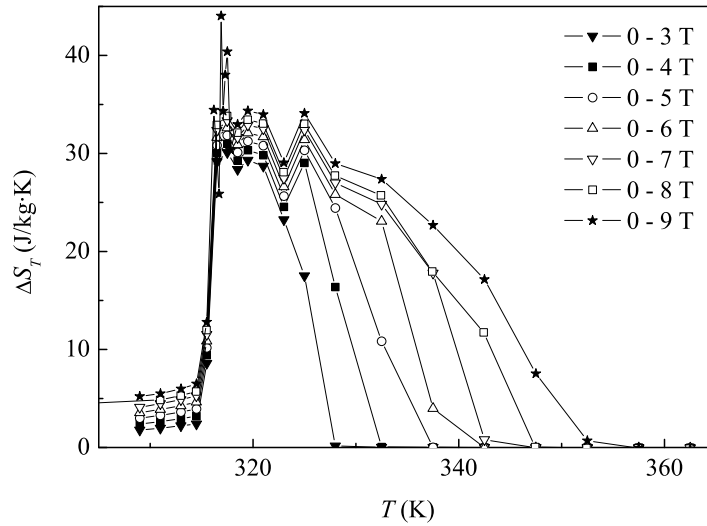


Figura 5.16: Ampliación de la imanación en función de la temperatura a campo magnético constante de 1 T y 2 T.

La transición de fase estructural que tiene lugar aproximadamente a 394 K, también conlleva un pequeño cambio en la imanación, que depende del campo magnético, de acuerdo con el diagrama de fases magnético. En las figuras 5.15 y 5.16 se ha representado una ampliación de la imanación en función de la temperatura (obtenido de las curvas isoterma de imanación de aumento del campo magnético) en donde se observa el pequeño cambio en la transición estructural y su desplazamiento a temperaturas más bajas al aumentar el campo magnético, hasta converger en el punto crítico del diagrama de fases con la transición de fase magneto-estructural, que estará a un campo magnético ligeramente superior a 9 T.



(a)



(b)

Figura 5.17: Variación isoterma de la entropía del MnAs obtenido con la relación de Maxwell de medidas de imanación en función de la temperatura y el campo magnético,  $M(T, B)$ : (a) aumentando el campo magnético; (b) disminuyendo el campo magnético. La línea roja en (a) indica la integración del primer término de la ecuación 1.32 hasta el campo umbral, 2.5 T, que es una estimación del error en el cálculo con la relación de Maxwell.

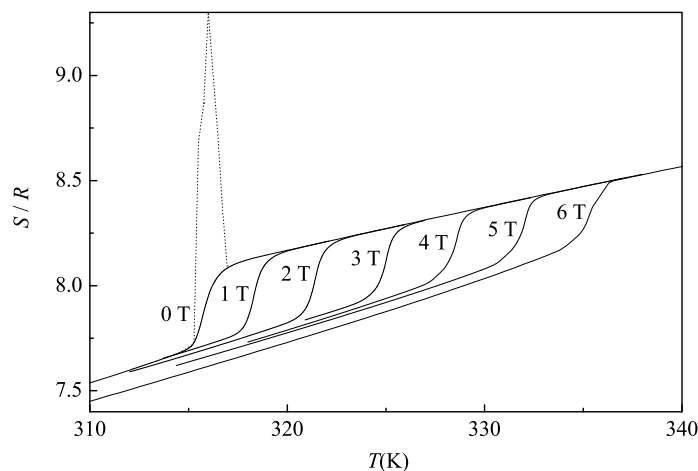


Figura 5.18: Funciones de entropía del MnAs a diferentes campos magnéticos en calentamiento. La línea discontinua indica la variación de entropía que tendría lugar si el cálculo de  $\Delta S_T$  con la relación de Maxwell fuese correcto en una transición de primer orden.

La variación isoterma de entropía se ha obtenido con la relación de Maxwell (ecuación 1.25) en el proceso de aplicación del campo magnético hasta 9 T. En la figura 5.17(a) se ha representado el resultado de  $\Delta S_T$  cada 1 T en el proceso de aumentar el campo magnético y en la figura 5.17(b) disminuyéndolo. Se observa en el proceso de aumentar el campo magnético que  $\Delta S_T$  presenta un pico (hasta 175 J/kg·K) y luego disminuye de manera más suave hasta que se hace cero. La aparición de este pico ocurre en torno a la temperatura de transición a 0 T, entre 315 y 318 K, y como se explicó en la sección 1.2.2 está en contra de los principios fundamentales de la termodinámica (figura 5.18). En  $\Delta S_T$  obtenido en el proceso de disminuir el campo magnético también se observa un pico pero de magnitud mucho menor. En la sección 1.2.2 se ha explicado el origen de este pico y cómo estimar el primer sumando de la ecuación 1.32 que se ha representado en la figura 5.17(a). Para realizar el cálculo se han empleado los datos de capacidad calorífica a 0 T en calentamiento, y la entalpía anómala de la transición a 0 T (tabla 5.1). La estimación de este término es del mismo orden que el valor de  $\Delta S_T$  calculado con la relación de Maxwell (ecuación 1.25) empleando directamente los datos experimentales de  $M(B)_T$ . Si se descontara este término al resultado de la relación de Maxwell desaparecería el pico.

Se ha obtenido la discontinuidad en la entropía a partir de la relación de Clausius-Clapeyron (ecuación 1.34) para los procesos de aumentar y disminuir

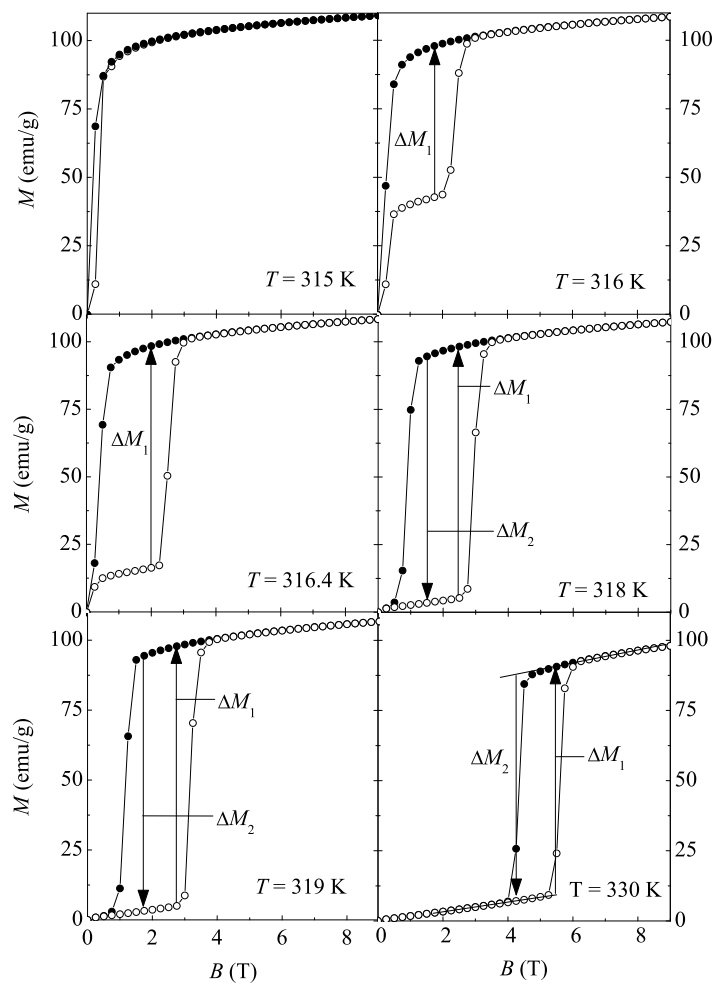


Figura 5.19: Cálculo de la discontinuidad en la imanación al aumentar y disminuir el campo magnético en el  $MnAs$ .

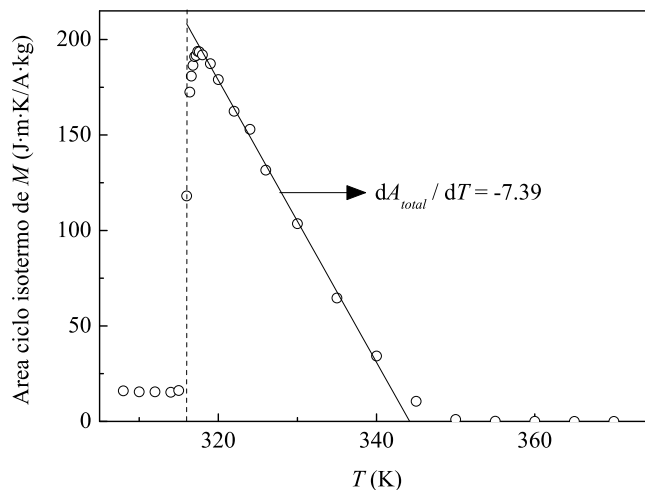
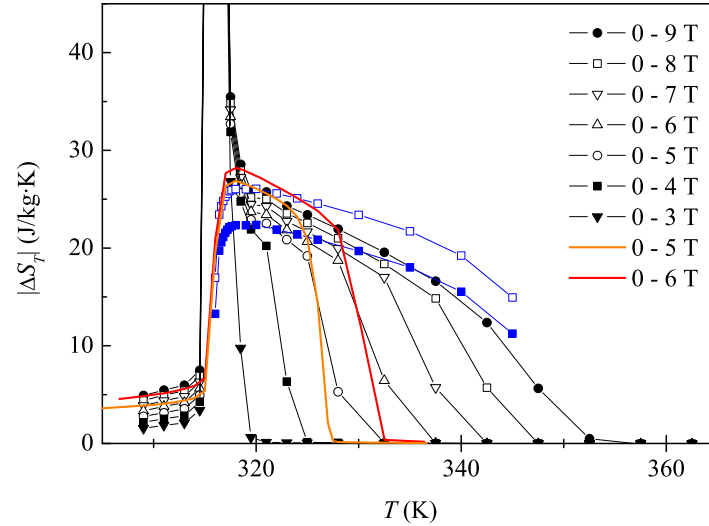


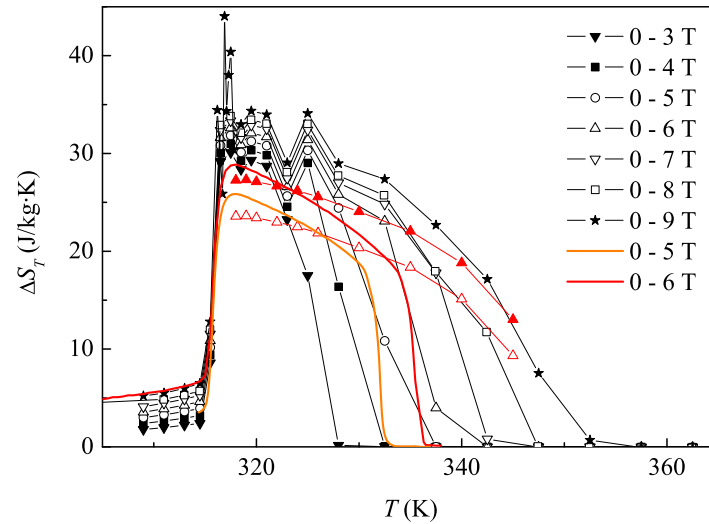
Figura 5.20: Variación del área del ciclo isoterma de imanación en función de la temperatura. La línea continua es la recta de ajuste que se ha tomado para el valor de la pendiente a partir de 316 K (línea vertical).

el campo magnético. En las temperaturas a las que tiene lugar la transición de fase espontánea a 0 T, entre 316 y 319 K, donde la muestra es mezcla de las dos fases, ferromagnética y paramagnética, la transición de fase tiene lugar desde un valor intermedio de imanación hasta el valor de saturación, por lo que la discontinuidad en la imanación se ha evaluado entre el último valor del campo antes de que se produzca el paso a fase ferromagnética (como indica la flecha en la figura 5.19 para  $\Delta M_1$ ) y el valor de la imanación en fase ferromagnética. Del mismo modo se ha obtenido para el proceso de disminuir el campo magnéticos en estas temperaturas cuando sí se observa la transición ( $\Delta M_2$  en la figura 5.19). Fuera de esta región de temperatura, se ha extrapolado  $M(B)$  linealmente en fase paramagnética y ferromagnética hasta el punto medio de la región de campo magnético en la que tiene lugar la transición ( $T = 330$  K en la figura 5.19).

La pendiente ( $dB_t/dT_t$ ) de la línea de coexistencia de fases se ha calculado del diagrama de fases magnéticas determinado por medidas de capacidad calorífica (figura 5.5). En el proceso de aumentar el campo magnético la muestra pasa de fase paramagnética a ferromagnética que corresponde a la línea de enfriamiento de datos de  $C_{p,B}$  (círculos vacíos en la figura 5.5) en donde la pendiente es 0.24 T/K. Mientras que al disminuir el campo magnético la muestra pasa a fase ferromagnética correspondiente a la línea de calentamiento de  $C_{p,B}$  (círculos llenos en la figura 5.5) con una pendiente de 0.3 T/K.



(a)



(b)

Figura 5.21: Variación isoterma de la entropía del MnAs obtenida con la relación de Maxwell de medidas de imanación en función de la temperatura y el campo magnético (ver leyenda), a partir de  $C_p$  a 0 T y  $C_{p,B}$  en enfriamiento (a) y en calentamiento (b) (líneas continuas), con la ecuación de Clausius-Clapeyron (cuadrados azules y triángulos rojos llenos) y con las ecuaciones 1.47 y 1.48 (cuadrados azules y triángulos rojos vacíos) estimando  $dA/dT$  como la mitad de la variación del área completa del ciclo isoterma con la temperatura. (a) Aumentando el campo magnético y (b) disminuyendo el campo magnético.



La dependencia con la temperatura del área de los ciclos isotermos de imanación aumentando y disminuyendo el campo magnético se ha representado en la figura 5.20. En las temperaturas de la transición espontánea a 0 T el área del ciclo isoterma observada experimentalmente no es la debida a la histéresis de la transición de primer orden a ferromagnético, ya que se tiene una mezcla de las dos fases. Por tanto, el área debería ser mayor y seguir la tendencia lineal con pendiente negativa como a partir de 320 K. Se ha realizado un ajuste lineal del área en función de la temperatura entre 320 y 340 K y se ha tomado la mitad del valor de su pendiente para evaluar el segundo término de las ecuaciones 1.47 y 1.48. La discontinuidad en la entropía calculada con las ecuaciones 1.47 y 1.48 se ha representado en las figuras 5.21(a) y 5.21(b). Se observa que la discontinuidad en la entropía es mayor que la dada por la ecuación de Clausius-Clapeyron en el proceso de aumentar el campo magnético, y menor al disminuirlo, como se deduce de las ecuaciones 1.47 y 1.48, debido a que la transición de fase de primer orden ocurre en un estado metastable.

La variación isoterma de entropía crece rápidamente en la temperatura de transición alcanzando un valor aproximado entre 25 y 30 J/kgK, presenta un valor prácticamente constante al aumentar la temperatura hasta que disminuye a cero.

### 5.2.2. $MnAs_{0.9}Sb_{0.1}$

La capacidad calorífica sin campo magnético se midió por el método de relajación entre 4.2 y 120 K, y por la técnica de pulso de calor entre 80 y 340 K. Ambas medidas coinciden en la región de solapamiento desde 80 K hasta 120 K, con una precisión mejor que el 1%. Se observa una anomalía a 286.1 K que corresponde a la transición de fase ferromagnética a paramagnética (figura 5.22).

Se realizaron dos termogramas de calentamiento, a velocidades de 0.7 mK/s y 1.6 mK/s; y dos termogramas de enfriamiento a velocidades de 0.5 mK/s y 1.8 mK/s. La medida a dos velocidades diferentes mostró la existencia de una histéresis térmica de 1 K (figura 5.23) y por tanto la transición es de primer orden, así pues la diferencia de temperatura debido a la dinámica de los termogramas se estima en menos de 0.1 K.

La entalpía de la transición sin campo magnético se determinó en una medida independiente de la entalpía global de la transición. El valor resultante para la entalpía de transición es 750 J/mol y la entropía de la transición es 19.52 J/kg·K. La entalpía y entropía de la transición también se obtuvieron por integración de los datos adiabáticos de capacidad calorífica correspondientes a las tres series independientes, y los termogramas de calentamiento y

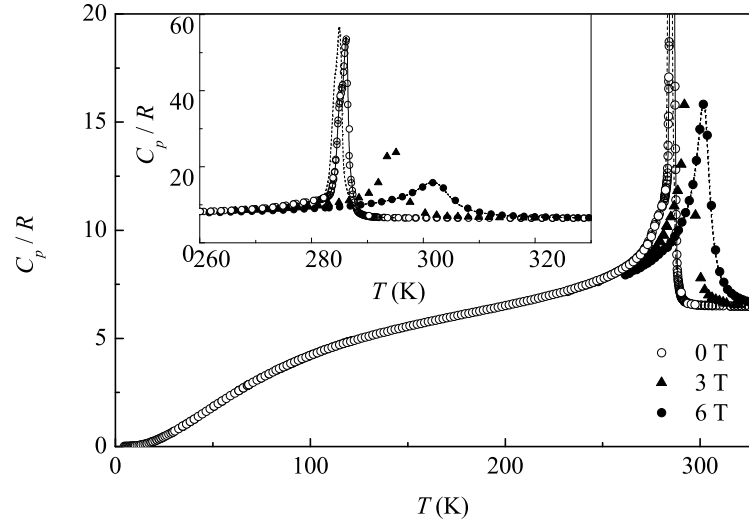


Figura 5.22: Capacidad calorífica a campo constante del  $MnAs_{0.9}Sb_{0.1}$ : método de pulso de calor (símbolos), termogramas de enfriamiento (líneas discontinuas) y termogramas de calentamiento (líneas continuas).

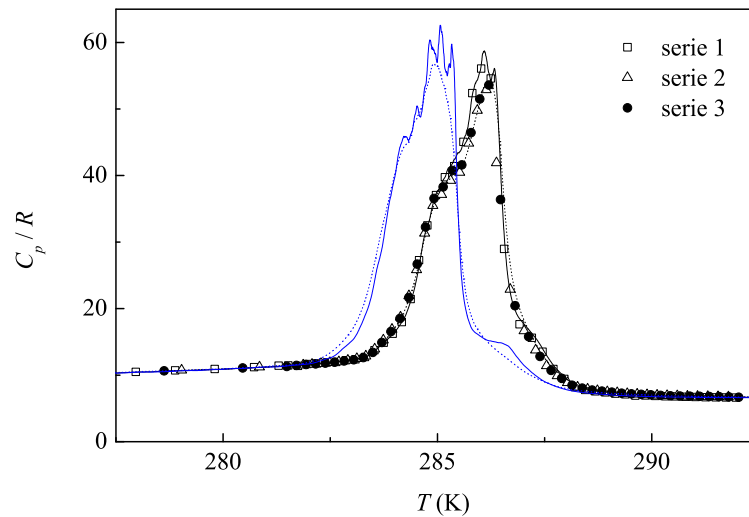


Figura 5.23: Capacidad calorífica sin campo magnético del  $MnAs_{0.9}Sb_{0.1}$ : método de pulso de calor (símbolos), termogramas de enfriamiento a 0.5 mK/s (línea continua azul) y 1.8 mK/s (línea discontinua azul) y termogramas de calentamiento a 0.7 mK/s (línea continua negra) y a 1.6 mK/s (línea discontinua negra).

enfriamiento. La entalpía de transición obtenida de los termogramas de calentamiento está de acuerdo con el valor de la medida de entalpía global y el valor obtenido de la serie 1 de datos de pulso de calor, mientras que la serie 2 y 3 dan valores ligeramente inferiores. En este compuesto, como en el MnAs, la transición es de primer orden con efectos de avalancha, que se aprecian en la presencia de picos en la transición en los termogramas de calentamiento y enfriamiento más lentos (figura 5.23). Por tanto, y como se explicó en el MnAs, los valores de  $C_{p,B}$  por el método de pulso de calor pueden estar subestimados y lo mismo sucede con los valores obtenidos de la entalpía y la entropía de transición.

La capacidad calorífica se midió a campo constante de 3 T y 6 T por el método de pulso de calor. Se observa en la figura 5.22 que el campo magnético ha desplazado la transición a temperaturas superiores y que la anomalía se ha ensanchado. Se realizó un termograma de enfriamiento en un campo magnético de 6 T, comprobándose que no existe histéresis térmica a este valor de campo magnético, coincidiendo la capacidad calorífica obtenida del termograma de enfriamiento a 6 T con los puntos experimentales de pulso de calor realizados en calentamiento. La temperatura de transición, la forma de la anomalía y la no histéresis sugieren que el campo crítico es inferior a 6 T.

La temperatura de transición se determinó como el máximo de la anomalía y el error que se da entre paréntesis es su anchura a media altura. En la tabla 5.2 se presentan los valores obtenidos de temperatura, entalpía y entropía de transición para varios valores de campo magnético. Se observa que el campo magnético aumenta la temperatura de transición y hace desaparecer la histéresis térmica. En la figura 5.24 se han representado las temperaturas de transición para cada valor de campo magnético obtenidas de los datos de  $C_{p,B}$ .

Se realizaron dos ciclos adiabáticos de campo partiendo de estado paramagnético, después de calentar desde el estado ferromagnético. En el ciclo 1 (figura 5.24) se aumenta el campo magnético y cuando alcanza un campo umbral la temperatura aumenta a 2 K/T en la línea de transición de fase de paramagnética a ferromagnética. Cuando toda la muestra se ha convertido a fase ferromagnética la variación de temperatura es la de un material ferromagnético, aproximadamente lineal con el campo magnético ( $dT/dB = 0.75$  K/T). Al disminuir el campo la muestra permanece en estado ferromagnético hasta que alcanza la línea de transición de fase (a estos valores de campo coinciden ambas líneas de transición), y empieza a convertirse a fase paramagnética, disminuyendo su temperatura a 1.84 K/T. Cuando toda la muestra está en estado ferromagnético la temperatura varía muy poco y se vuelve al estado inicial, aunque a una temperatura ligeramente inferior, debido a la deriva tér-

Tabla 5.2: Temperatura, entalpía y entropía de transición a varios campos magnéticos del compuesto  $MnAs_{0.9}Sb_{0.1}$ .

$B$ (T)	$T_{max}$ (K)	$H$ (J/mol)	$\Delta S$ (J/kg·K)	Datos
Calentamiento				
0		750(5)	19.52	entalpía global
0	286.1(9)	742(5)	19.33	termograma
0	286.2(9)	742(5)	19.32	termograma
0	286.0(9)	744(5)	19.37	pulso de calor (serie 1)
0	286.1(9)	706(20)	18.38	pulso de calor (serie 2)
0	286.2(9)	725(20)	18.88	pulso de calor (serie 3)
3	294(2)			pulso de calor
6	301(5)			pulso de calor
Enfriamiento				
0	285.1(8)	788(5)	20.55	termograma
0	284.9(8)	784(5)	20.44	termograma
6	301(4)			termograma

mica negativa del equilibrio térmico a campo final cero. El ciclo 2 se inició a 287.32 K, un poco superior a la temperatura de transición. Al aumentar el campo magnético se observa un lento aumento de la temperatura hasta que alcanza la línea de transición de fase, donde coexisten las dos fases y la temperatura aumenta a 2.4 K/T, hasta que toda la muestra ha pasado a fase ferromagnética, donde se observa una variación lineal de 0.8 K/T hasta que el campo alcanza 4 T. Al disminuir el campo magnético la temperatura disminuye lentamente, y cuando alcanza la línea de coexistencia de fases disminuye a 2 K/T hasta un estado final mezcla de fases, y diferente al inicial porque no ha habido conversión total a estado paramagnético.

La entropía en función de la temperatura a 0 T se obtuvo por integración de la capacidad calorífica desde 4.5 K hasta 340 K a partir de los datos de calorimetría adiabática y de relajación. También se ha obtenido la entropía a 0 T en enfriamiento por integración de los datos del termograma (línea discontinua en la figura 5.25). Al no disponer de datos desde muy baja temperatura se ha hecho coincidir la entropía por encima de la transición con la entropía a 0 T de calentamiento.

Las curvas de entropía a 3 T (símbolos unidos por línea en la figura 5.25) se ha obtenido por integración de los datos de pulso de calor, y a 6 T (línea continua roja en la figura 5.25) por integración de los datos del termograma de enfriamiento. Las curvas de entropía a 3 T y 6 T se han ajustado haciendo que  $T(S, B) = T(S, B = 0) + \Delta T_S$  en la región de alta temperatura, donde el

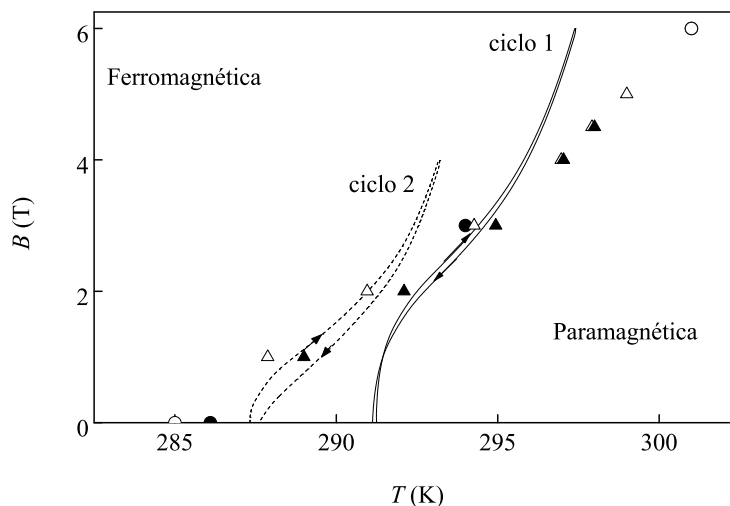


Figura 5.24: Diagrama de fases magnético del  $MnAs_{0.9}Sb_{0.1}$ : ciclos de campo (líneas), transición de ferromagnética a paramagnética (círculos y triángulos llenos) y transición de paramagnética a ferromagnética (círculos y triángulos vacíos). Las líneas de transición de fase han sido obtenidas de  $C_{p,B}$  (círculos) y de  $M(T, B)$  (triángulos).

incremento adiabático de temperatura es muy pequeño.

Se midió directamente la variación adiabática de temperatura en sucesivos incrementos de campo magnético 0 - 1 T - 3 T - 6 T. La variación de temperatura de la muestra se obtuvo tras eliminar el efecto de la entropía ganada por el portamuestras en el proceso de imanación y se representa en la figura 5.26. Se observa que hay variación adiabática de temperatura para un incremento de campo  $\Delta B = 1$  T, por lo que el campo umbral es inferior a 1 T. Alcanza su valor máximo de 11.3 K a 288.4 K para un incremento  $\Delta B = 6$  T, y disminuye suavemente por encima de esta temperatura.

La variación isoterma de entropía se ha obtenido de la curva de entropía a 0 T y de la variación adiabática de temperatura medida directamente (figura 5.27). Se ha calculado  $\Delta T_S$  y  $\Delta S_T$  a partir de la curva de entropía a 0 T y las curvas en campo magnético constante para incrementos de campo magnético 0 - 3 T y 0 - 6 T.

Las medidas experimentales de imanación en función del campo magnético a temperatura constante se realizaron en un equipo MPMS-xl (sección 2.3) entre 281 y 312 K, variando el campo magnético hasta 5 T en incrementos de 0.25 T, aumentando y disminuyendo. En la figura 5.28 se ha representado la superficie  $M(T, B)$ . Las isothermas de imanación en función del campo mag-

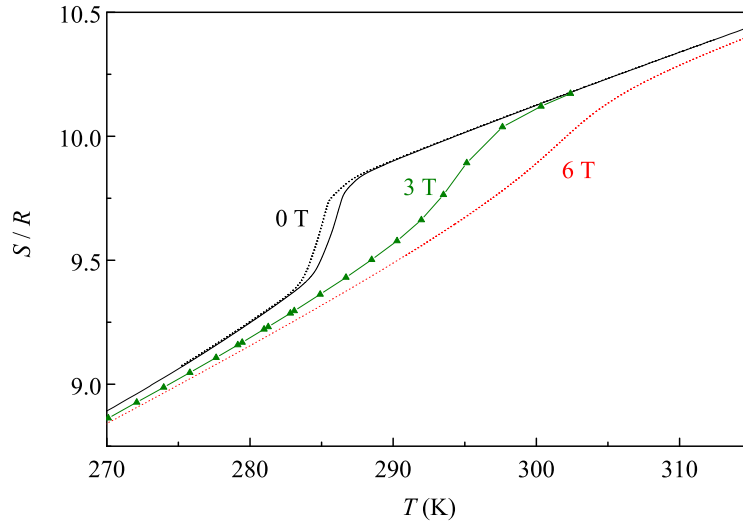


Figura 5.25: Curvas de entropía a 0 T, 3 T y 6 T del  $\text{MnAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ . En línea continua se representa la entropía en calentamiento y en línea de puntos en enfriamiento.

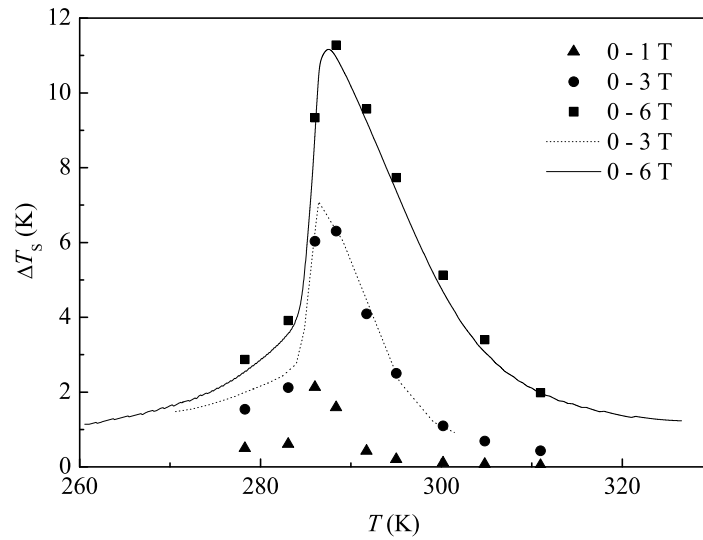


Figura 5.26: Variación adiabática de temperatura del  $\text{MnAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ : medida directa (símbolos) y calculada de los datos de  $C_{p,B}$  (línea continua).

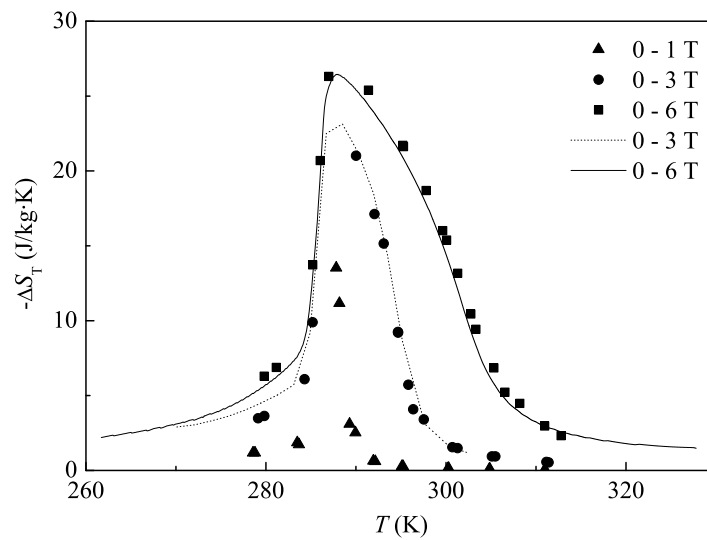


Figura 5.27: Variación isoterma de entropía de  $\text{MnAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ : calculada de los datos de  $C_{p,B}$  (líneas) y de la medida directa de  $\Delta T_S$  (símbolos).

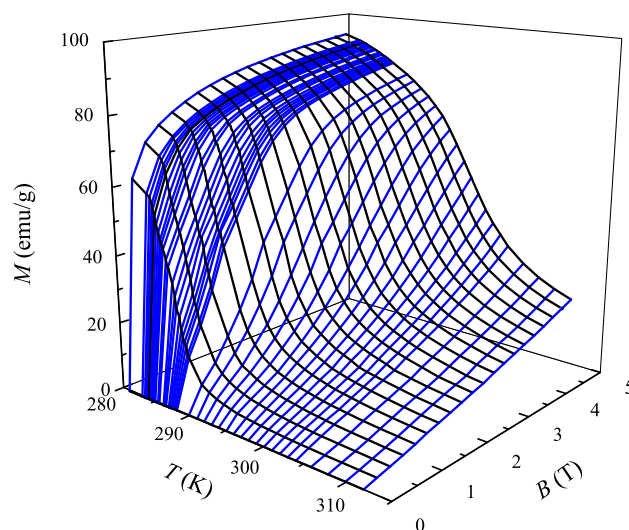


Figura 5.28: Superficies de imanación del  $\text{MnAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$  en función de la temperatura y el campo magnético aplicado (aumentando).

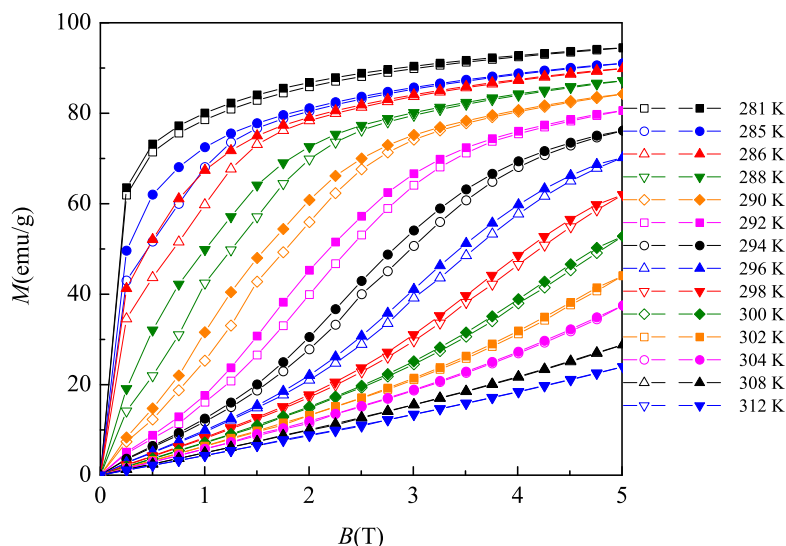


Figura 5.29: Datos experimentales de imanci3n en funci3n del campo magn3tico, aumentando (s3mbolos abiertos) y disminuyendo (s3mbolos llenos) a temperatura constante del  $\text{MnAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$

n3tico se han representado en la figura 5.29 para unas cuantas temperaturas, en donde se observa el car3cter de primer orden de la transici3n y su hist3resis magn3tica y t3rmica. La transici3n no es tan abrupta como en el MnAs ni presenta una hist3resis tan grande. El campo umbral para inducir la transici3n es inferior a 1 T.

Se ha obtenido de la superficie  $M(T, B)$ , las curvas a campo constante de la imanci3n en funci3n de la temperatura (figura 5.30). La transici3n es desplazada por el campo magn3tico a temperaturas mayores, y la hist3resis va disminuyendo hasta pr3cticamente haber desaparecido a 4.75 T. Las temperaturas de transici3n se han obtenido de las curvas de imanci3n en funci3n de la temperatura a campo magn3tico constante en el punto de inflexi3n de la imanci3n en la transici3n de fase (figura 5.30). El diagrama de fases magn3tico determinado de medidas de imanci3n coincide muy bien con el de calorimetr3a adiab3tica.

La variaci3n isoterma de entrop3a se ha obtenido a partir de la relaci3n de Maxwell (figura 5.31). No se observan valores sobreestimados en las temperaturas de la transici3n, ya que en este compuesto la transici3n no es muy abrupta aunque es de primer orden. El compuesto presenta un valor m3ximo de 21 J/kg·K a 290.5 K para  $\Delta B = 5$  T.



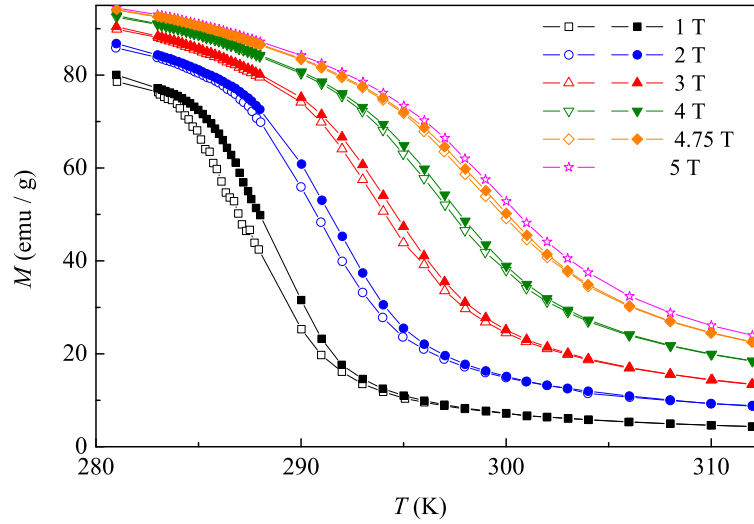


Figura 5.30: Curvas de imanación del  $\text{MnAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$  a campo constante en función de la temperatura obtenidas de los datos experimentales de  $M(T, B)$  aumentando (símbolos vacíos) y disminuyendo (símbolos llenos) el campo magnético.

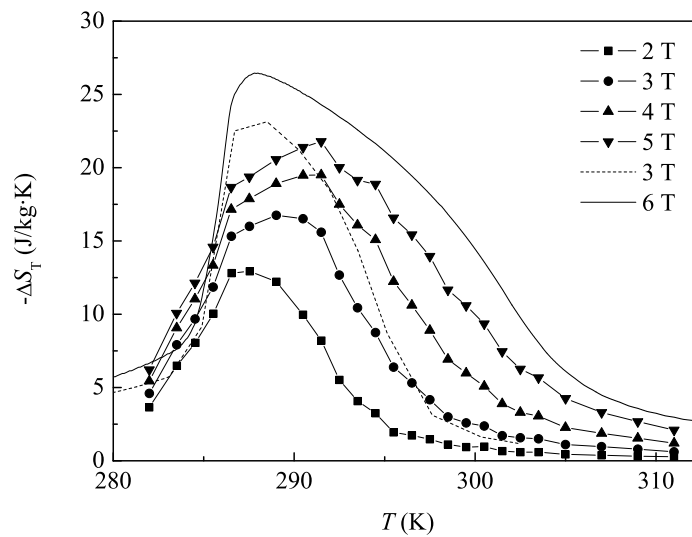


Figura 5.31: Variación isoterma de la entropía del  $\text{MnAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ : obtenida con la relación de Maxwell (símbolos unidos por líneas) y calculado a partir de los datos de  $C_{p,B}$  (líneas).

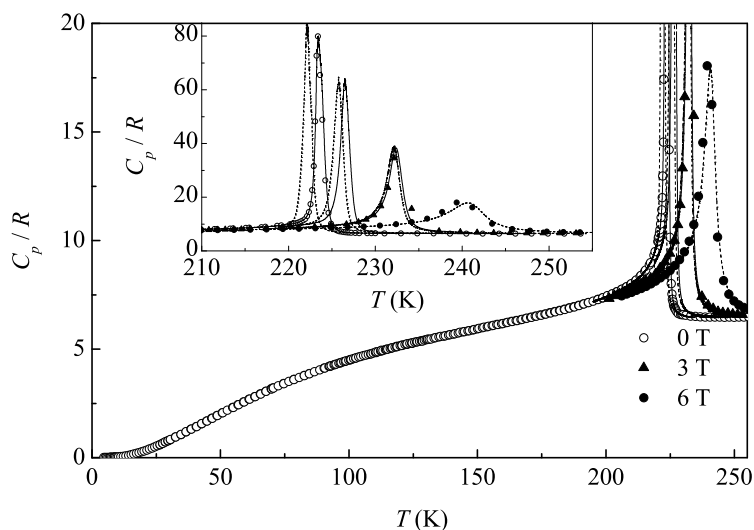


Figura 5.32: Capacidad calorífica a campo constante del compuesto  $Mn_{1.03}As_{0.7}Sb_{0.3}$ : método de pulso de calor (símbolos), termogramas de enfriamiento (líneas discontinuas) y termogramas de calentamiento (líneas continuas).

### 5.2.3. $Mn_{1.03}As_{0.7}Sb_{0.3}$

La capacidad calorífica sin campo magnético se midió por el método de relajación entre 4.2 y 120 K, y por la técnica de pulso de calor entre 80 y 340 K, coincidiendo en la región de solapamiento desde 80 K hasta 120 K, con una precisión mejor que el 1%. Se observa la transición de fase ferromagnética a paramagnética a 223.4 K (figura 5.32). Se realizaron termogramas de calentamiento y enfriamiento sin campo magnético a 0.7 mK/s, observándose una histéresis térmica de aproximadamente 1.2 K (figura 5.32), y por tanto, la transición es de primer orden.

La capacidad calorífica a campo constante de 3 T y 6 T se midió por el método de pulso de calor, y se realizaron termogramas de calentamiento a 1 T y 3 T, y de enfriamiento a 0.5 T, 1 T, 3 T y 6 T. En la figura 5.32 se observa el desplazamiento de la temperatura de transición a temperaturas mayores conforme aumenta el campo magnético y cómo la anomalía se suaviza. La histéresis térmica disminuye al aumentar el campo magnético, habiendo desaparecido a 6 T. La temperatura de transición se ha determinado como el máximo de la anomalía y el error como la anchura a media altura (tabla 5.3). La entalpía y entropía de transición se ha determinado por integración de la capacidad calorífica, medida por el pulso de calor y termogramas a diferentes

campos magnéticos, cuyos valores se presentan en la tabla 5.3. La entalpía de la transición sin campo magnético se determinó en una medida de entalpía global dando un valor de 800 J/mol y la entropía de transición 24.59 J/kgK. La entalpía de transición obtenida del termograma de calentamiento coincide muy bien con el resultado de la medida global, sin embargo la discrepancia con el valor obtenido de la medida por pulso de calor es debida, como en los dos compuestos anteriores, al carácter de primer orden de la transición.

Tabla 5.3: Temperatura, entalpía y entropía de transición a varios campos magnéticos del compuesto  $Mn_{1.03}As_{0.7}Sb_{0.3}$ .

$B$ (T)	$T_{max}$ (K)	$\Delta H$ (J/mol)	$\Delta S$ (J/kg·K)	Datos
Calentamiento				
0		800(5)	24.59	entalpía global
0	223.4(5)	795(5)	24.44	termograma
0	223.4(5)	766(5)	23.54	pulso de calor
1	226.5(6)	668(5)	20.26	termograma
3	232.4(9)	594 (5)	17.55	termograma
6	241(5)			pulso de calor
Enfriamiento				
0	222.2(5)	827(5)	25.57	termograma
0.5	223.7(6)	711(5)	22.59	termograma
1	225.7(6)	691(5)	21.02	termograma
3	232.1(9)	588(5)	17.39	termograma
6	241(3)	507(5)	14.46	termograma

Se realizaron tres ciclos adiabáticos de campo partiendo del estado paramagnético, después de calentar desde el estado ferromagnético (figura 5.33). Se alcanzó un campo máximo de 6 T en los ciclos 1 y 2, y de 4 T en el ciclo 3. Se observa una histéresis ligeramente mayor en el ciclo 3 que en los otros dos, por iniciarse más cerca del punto de transición a 0 T.

Se han obtenido las curvas de entropía por integración de los datos experimentales de capacidad calorífica. La entropía a 0 T en calentamiento se calculó desde 4.5 K hasta 340 K a partir de los datos de calorimetría adiabática y de relajación. La entropía a 0 T en enfriamiento de los datos del termograma (línea discontinua en la figura 5.34), haciéndola coincidir por encima de la transición con la entropía a 0 T de calentamiento. Las curvas de entropía a campo aplicado se han obtenido por integración de los datos de los termogramas de calentamiento y enfriamiento, y se han ajustado haciendo que  $T(S, B) = T(S, B = 0) + \Delta T_S$  en la región de alta temperatura, donde el incremento adiabático de temperatura es muy pequeño.

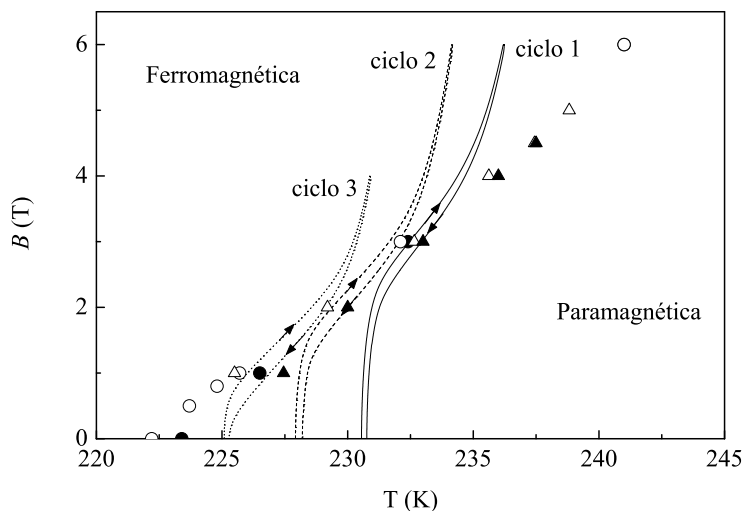


Figura 5.33: Diagrama de fases magnético del compuesto  $Mn_{1.03}As_{0.7}Sb_{0.3}$ : ciclos adiabáticos de campo (líneas), transición de ferromagnética a paramagnética (círculos y triángulos llenos) y transición de paramagnética a ferromagnética (círculos y triángulos vacíos). Las líneas de transición de fase han sido obtenidas de  $C_{p,B}$  (círculos) y de  $M(T, B)$  (triángulos).

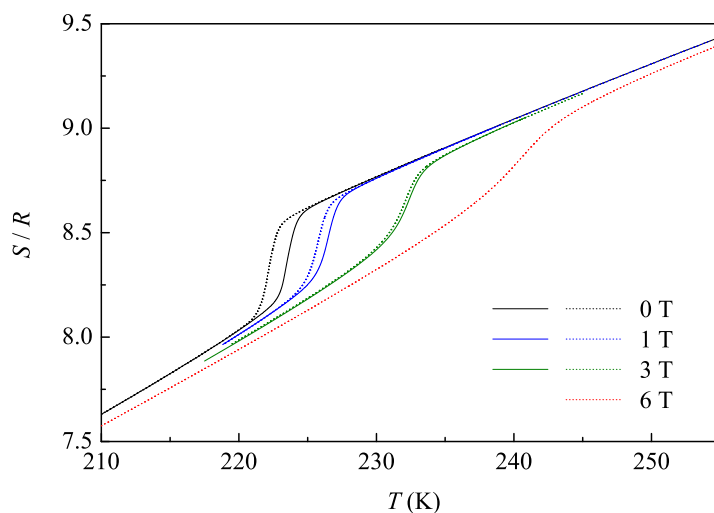


Figura 5.34: Curvas de entropía a 0 T, 1 T, 3 T y 6 T del compuesto  $Mn_{1.03}As_{0.7}Sb_{0.3}$ . En línea continua se representa la entropía en calentamiento y en línea de puntos en enfriamiento.

La variación adiabática de temperatura se ha determinado directamente midiendo en sucesivos incrementos de campo magnético 0 - 0.5 T - 1 T - 3 T - 6 T. En la figura 5.35 se observa que hay variación adiabática de temperatura para un incremento de campo  $\Delta B \geq 1$  T.  $\Delta T_S$  crece rápidamente a  $T_C$ , alcanza un valor máximo de 11.6 K a 224.7 K para un incremento  $\Delta B = 6$  T, y disminuye suavemente por encima de esta temperatura.

La variación isoterma de entropía se ha obtenido de la curva de entropía a 0 T en calentamiento y de la variación adiabática de temperatura medida directamente (figura 5.36).

Se ha calculado  $\Delta T_S$  y  $\Delta S_T$  a partir de la curva de entropía a 0 T y las curvas de entropía de calentamiento y enfriamiento en campo magnético constante para los incrementos: 0 - 1 T, 0 - 3 T y 0 - 6 T.

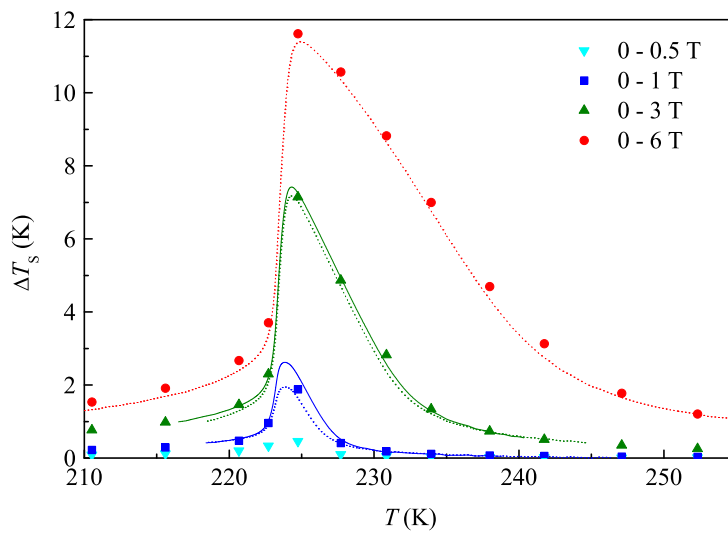


Figura 5.35: Variación adiabática de temperatura del compuesto  $Mn_{1.03}As_{0.7}Sb_{0.3}$ : medida directa (símbolos) y calculada de los datos de  $C_{p,B}$  de datos en calentamiento (línea continua) y en enfriamiento (línea de puntos).

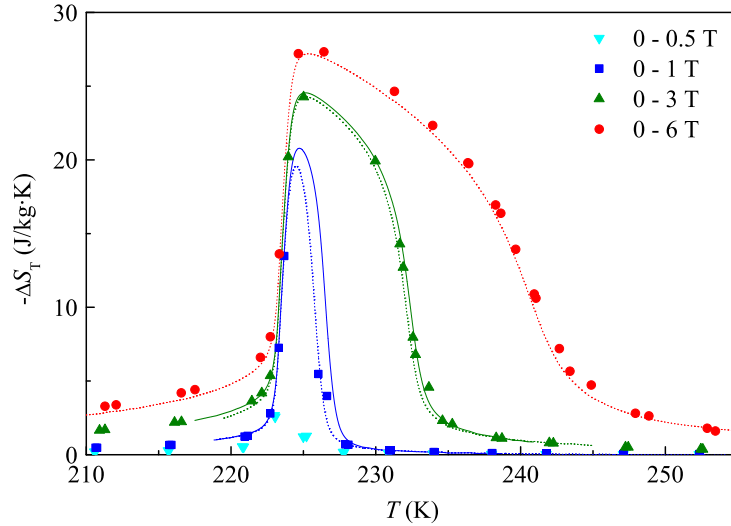


Figura 5.36: Variación isoterma de entropía del compuesto  $Mn_{1.03}As_{0.7}Sb_{0.3}$ : calculada de los datos de  $C_{p,B}$  en calentamiento (línea continua) y en enfriamiento (línea de puntos); y de la medida directa de  $\Delta T_S$  (símbolos).

Se realizaron medidas de imanación a temperatura constante en función del campo magnético en un equipo MPMS-xl (sección 2.3) entre 216 y 242 K, variando el campo magnético en incrementos de 0.25 T hasta un valor máximo de 5 T. En la figura 5.37 se ha representado una vista tridimensional de la superficie  $M(T, B)$  en el proceso de aumentar el campo magnético. La imanación en función del campo magnético a temperatura constante se ha representado en la figura 5.38 en los procesos de aumentar y disminuir el campo magnético. La transición es inducida por el campo magnético, presentando histéresis magnética que disminuye al ir aumentando la temperatura. En torno a la temperatura de transición sin campo magnético,  $T_C = 224$  K, la transición es inducida por un campo magnético entre 1 y 2 T.

Las curvas de imanación en función de la temperatura se han obtenido de las superficies  $M(T, B)$  de los procesos de aumentar y disminuir el campo magnético (figura 5.39). La transición es desplazada por el campo magnético a temperaturas más altas y la histéresis térmica disminuye conforme aumenta el valor del campo magnético aplicado, y persiste incluso a 4.75 T. Las temperaturas de transición se han obtenido de las curvas de imanación en función de la temperatura a campo magnético constante en el punto de inflexión de la imanación en la transición de fase (figura 5.33) coincidiendo muy bien con las de calorimetría adiabática. De las líneas de transición de fase deducidas de

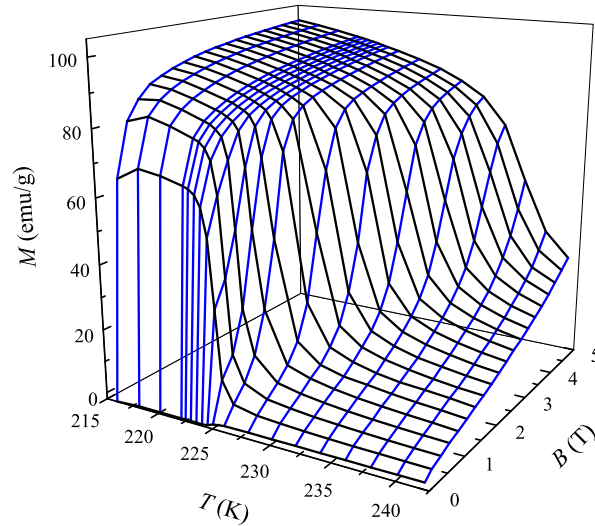


Figura 5.37: Superficies de imanación del  $Mn_{1.03}As_{0.7}Sb_{0.3}$  en función de la temperatura y el campo magnético aplicado (aumentando).

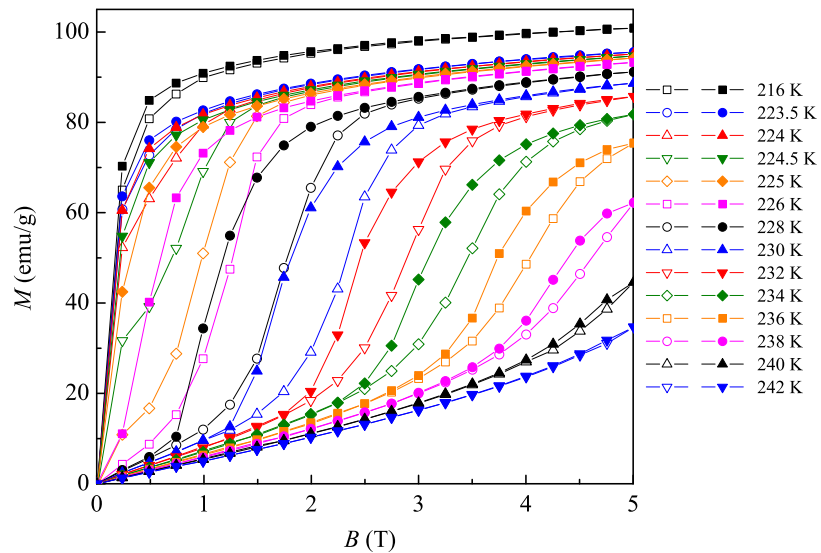


Figura 5.38: Datos experimentales de imanación en función del campo magnético, aumentando (símbolos abiertos) y disminuyendo (símbolos llenos) a temperatura constantes del  $Mn_{1.03}As_{0.7}Sb_{0.3}$

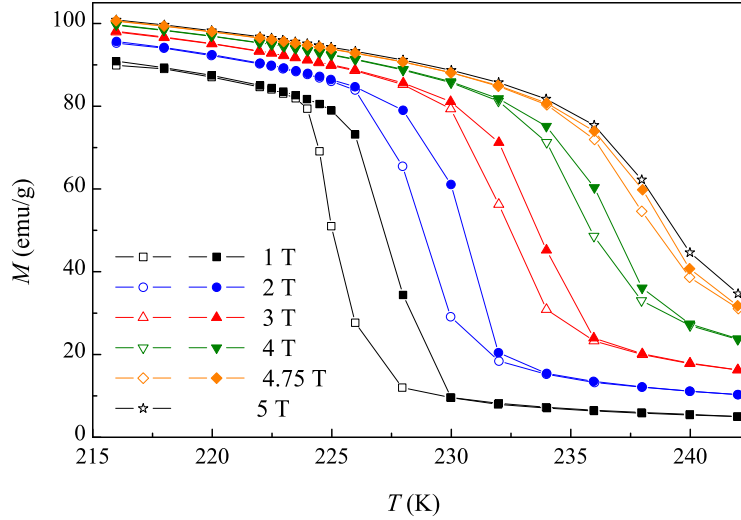


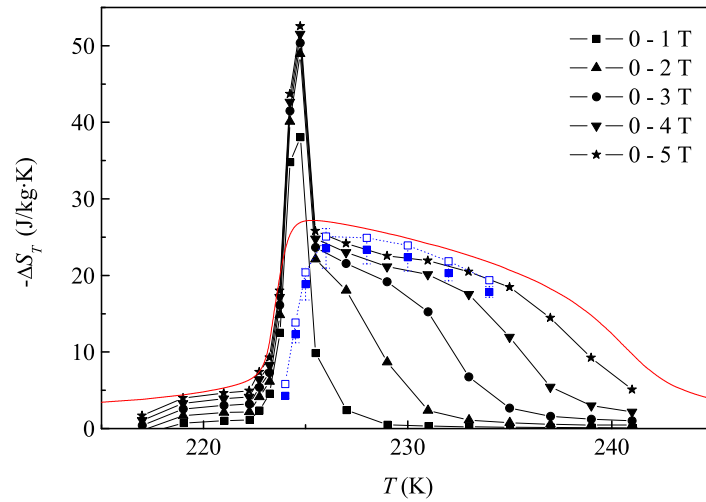
Figura 5.39: Curvas de imitación del  $Mn_{1.03}As_{0.7}Sb_{0.3}$  a campo constante en función de la temperatura obtenidas de los datos experimentales de  $M(T, B)$  aumentando (símbolos vacíos) y disminuyendo (símbolos llenos) el campo magnético.

datos de imitación se estima que el campo crítico se encuentra entre 4 y 4.5 T.

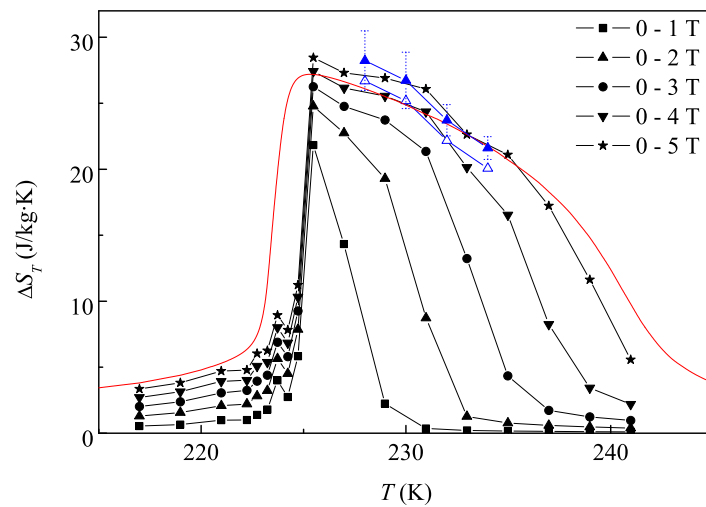
La variación isoterma de entropía se ha obtenido con la relación de Maxwell, cuyo resultado se muestra en la figura 5.40(a) para el proceso de aumentar el campo magnético y en la figura 5.40(b) para el proceso de disminuir el campo magnético. Se observa un pico (valores hasta 53 J/kgK) en  $\Delta S_T$  en las temperaturas alrededor de la transición a 0 T, este pico es debido a que la transición es de primer orden y tiene lugar en la región de metastabilidad, donde la relación de Maxwell y la de Clausius-Clapeyron no se pueden aplicar.

A partir de la relación de Clausius-Clapeyron, se ha obtenido la discontinuidad en la entropía en la transición de primer orden, a las temperaturas en que se observaba la transición de fase completa. Además se obtuvo  $\Delta S_T$  con las ecuaciones 1.47 y 1.48, estimando la variación del área con la temperatura como la mitad de la variación del área total del ciclo isoterma de imitación y procediendo como se hizo en el compuesto MnAs (figura 5.41). El resultado obtenido con la ecuación de Clausius-Clapeyron, dentro de las barras de error (figuras 5.40(a) y 5.40(b)), coincide con el resultado a partir de datos de  $C_{p,B}$ , además la contribución del segundo sumando de las ecuaciones 1.47 y 1.48 no es muy grande, debido a que este compuesto presenta una histéresis muy pequeña, 1 K a 0 T, que desaparece al aplicar un campo magnético.





(a)



(b)

Figura 5.40: Variación isoterma de la entropía del  $Mn_{1.03}As_{0.7}Sb_{0.3}$  obtenida con la relación de Maxwell de medidas de imanación en función de la temperatura y el campo magnético (símbolos en la leyenda), a partir de  $C_{p,B}$  de 0 a 6 T (línea continua), con la ecuación de Clausius-Clapeyron (cuadrados y triángulos azules llenos); y con las ecuaciones 1.47 y 1.48 (cuadrados y triángulos azules vacíos), estimando  $dA/dT$  como la mitad de la variación del área completa del ciclo isoterma con la temperatura. (a) Aumentando el campo magnético y (b) disminuyendo el campo magnético.

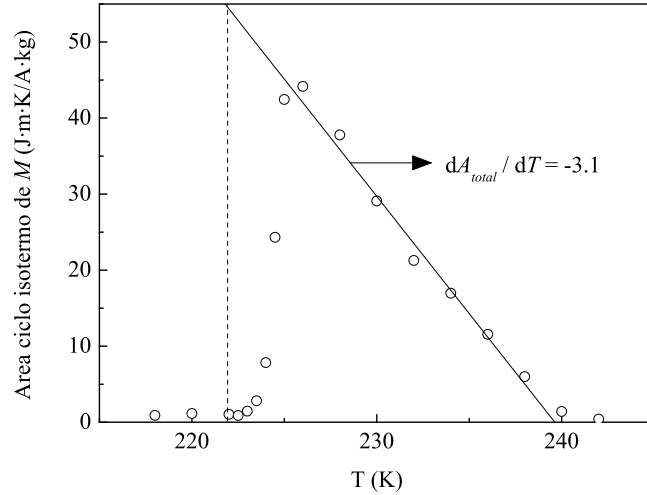


Figura 5.41: Variación del área del ciclo isoterma de imanación en función de la temperatura del  $Mn_{1.03}As_{0.7}Sb_{0.3}$ . La línea continua es la recta de ajuste que se ha tomado para el valor de la pendiente a partir de 222 K (línea vertical).

#### 5.2.4. $Mn_{1.04}As_{0.6}Sb_{0.4}$

La capacidad calorífica sin campo magnético se midió por el método de relajación entre 4.2 y 120 K, y por la técnica de pulso de calor entre 80 y 300 K, siendo la coincidencia entre ambas medidas experimentales en la región de solapamiento desde 80 K hasta 120 K mejor que el 1%. Se observa la transición de fase ferromagnética a paramagnética a 219 K (figura 5.42). Se realizaron dos termogramas de calentamiento a 0 T a velocidades 0.5 mK/s y 1.1 mK/s; y dos de enfriamiento a velocidades 0.5 mK/s 0.8 mK/s. Se observó una histéresis térmica de aproximadamente 1.2 K (figura 5.42) y por tanto la transición es de primer orden.

La capacidad calorífica a campo constante de 0.5 T, 1 T, 3 T y 6 T se midió por el método de pulso de calor, y se realizaron termogramas de enfriamiento a 0.5 T, 1 T, 3 T y 6 T, que se muestran en la figura 5.42, donde se observa el desplazamiento de la temperatura de transición a temperaturas mayores conforme aumenta el campo magnético. La histéresis térmica disminuye al aumentar el campo magnético, habiendo desaparecido a 6 T. En la tabla 5.4 se presentan las temperaturas de transición, determinadas como el máximo de la anomalía y el error como la anchura a media altura, junto con la entalpía y entropía de transición, determinadas por integración de la capacidad calorífica medida por el pulso de calor y termogramas a diferentes campos

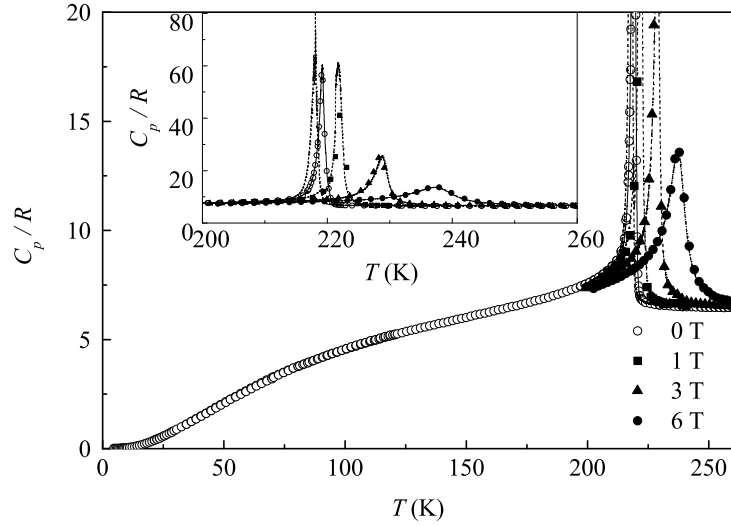


Figura 5.42: Capacidad calorífica a campo constante del compuesto  $Mn_{1.04}As_{0.6}Sb_{0.4}$ : método de pulso de calor (símbolos), termogramas de enfriamiento (líneas discontinuas) y termogramas de calentamiento (líneas continuas).

Tabla 5.4: Temperatura, entalpía y entropía de transición a varios campos magnéticos del compuesto  $Mn_{1.04}As_{0.6}Sb_{0.4}$ .

$B$ (T)	$T_{max}$ (K)	$\Delta H$ (J/mol)	$\Delta S$ (J/kg·K)	Datos
Calentamiento				
0		644(5)	19.5	entalpía global
0	219.2(5)	615(5)	18.6	termograma
0	219.2(5)	625(5)	19.0	termograma
0	219.0(5)	618(5)	18.7	pulso de calor
0.5	221.0(6)			pulso de calor
1	222.0(8)			pulso de calor
3	228(1)			pulso de calor
6	238(4)			pulso de calor
Enfriamiento				
0	218.0(5)	632(5)	19.23	termograma
0	218.1(7)	634(5)	19.27	termograma
0.5	219.8(7)	711(5)	21.45	termograma
1	221.7			termograma
3	229(1)	500(5)	14.5	termograma
6	237(4)	388(5)	10.85	termograma

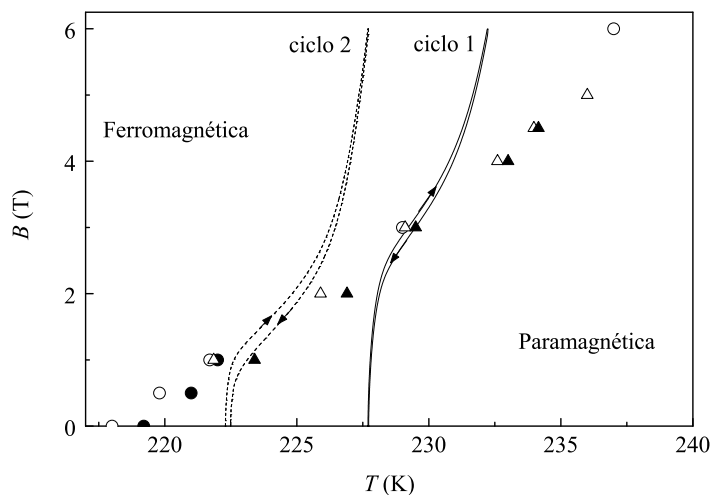


Figura 5.43: Diagrama de fases magnético del compuesto  $Mn_{1.04}As_{0.6}Sb_{0.4}$ : ciclos adiabáticos de campo (líneas), transición de ferromagnética a paramagnética (círculos y triángulos llenos) y transición de paramagnética a ferromagnética (círculos y triángulos vacíos). Las líneas de transición de fase han sido obtenidas de  $C_{p,B}$  (círculos) y de  $M(T, B)$  (triángulos).

magnéticos. La entalpía de la transición sin campo magnético se determinó en una medida de entalpía global dando un valor de 644 J/mol y la entropía de transición 19.5 J/kg·K. La entalpía de transición obtenida del termograma de calentamiento y de los datos por pulso de calor coinciden muy bien con el resultado de la medida global. Tanto la entalpía, la entropía y la histéresis de la transición disminuyen al aumentar el campo magnético como se muestra en la tabla 5.4.

En la figura 5.43 se observan dos ciclos adiabáticos de campo junto con el diagrama de fases magnético. Ambos ciclos se iniciaron en estado paramagnético, después de calentar desde el estado ferromagnético (figura 5.43). Se aplicó un campo magnético hasta 6 T y se observa una histéresis ligeramente mayor en el ciclo 2.

En la figura 5.44 se han representado las curvas de entropía por integración de los datos experimentales de capacidad calorífica. La entropía a 0 T en calentamiento se calculó desde 4.5 K hasta 340 K a partir de los datos de calorimetría adiabática y de relajación. La entropía a 0 T en enfriamiento de los datos del termograma (línea discontinua en la figura 5.44) haciéndola coincidir por encima de la transición con la entropía a 0 T de calentamiento. Las curvas de entropía a 3 T y 6 T se han obtenido por integración de los

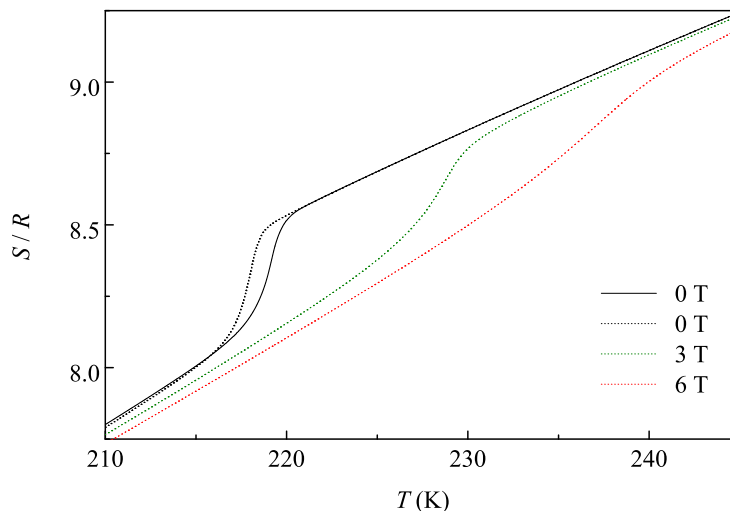


Figura 5.44: Curvas de entropía a 0 T, 3 T y 6 T del compuesto  $Mn_{1.04}As_{0.6}Sb_{0.4}$ . En línea continua se representa la entropía en calentamiento y en línea de puntos en enfriamiento.

datos de los termogramas de enfriamiento, y se han ajustado haciendo que  $T(S, B) = T(S, B = 0) + \Delta T_S$  en la región de alta temperatura, donde el incremento adiabático de temperatura es muy pequeño.

La determinación directa de la variación adiabática de temperatura se realizó en sucesivos incrementos de campo magnético 0 - 0.5 T - 1 T - 3 T - 6 T. En la figura 5.45 se ha representado la variación adiabática de temperatura de la muestra.  $\Delta T_S$  crece rápidamente a  $T_C$  y alcanza un valor máximo de 10.7 K a 220.3 K para un incremento  $\Delta B = 6$  T.

La variación isoterma de entropía se ha obtenido de la curva de entropía a 0 T en calentamiento y de la variación adiabática de temperatura medida directamente (figura 5.46).

Se ha calculado  $\Delta T_S$  y  $\Delta S_T$  a partir de la curva de entropía a 0 T y las curvas de entropía de enfriamiento en campo magnético constante de 3 T y 6 T.

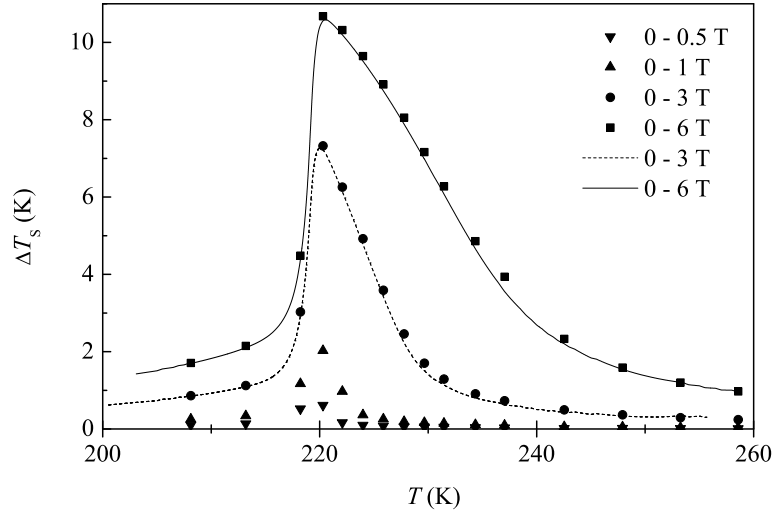


Figura 5.45: Variación adiabática de temperatura del compuesto  $\text{Mn}_{1.04}\text{As}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}$ : medida directa (símbolos) y calculada de los datos de  $C_{p,B}$  (línea continua).

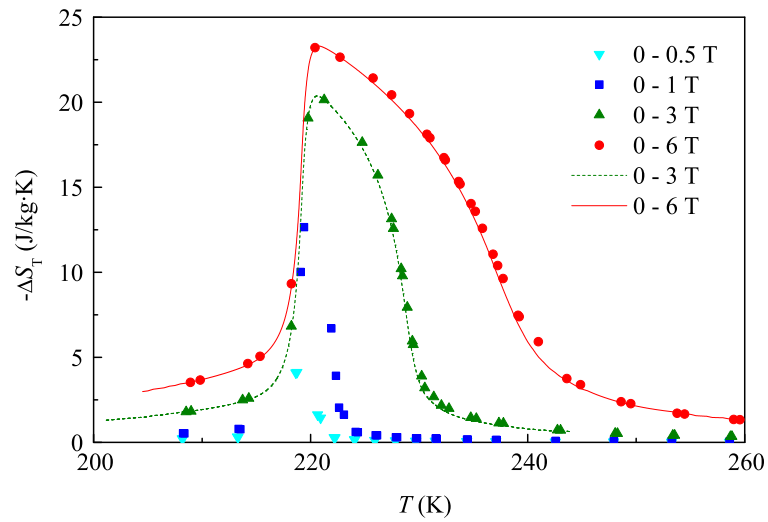


Figura 5.46: Variación isoterma de entropía del compuesto  $\text{Mn}_{1.04}\text{As}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}$  calculada de los datos de  $C_{p,B}$  (líneas) y de la medida directa de  $\Delta T_S$  (símbolos).

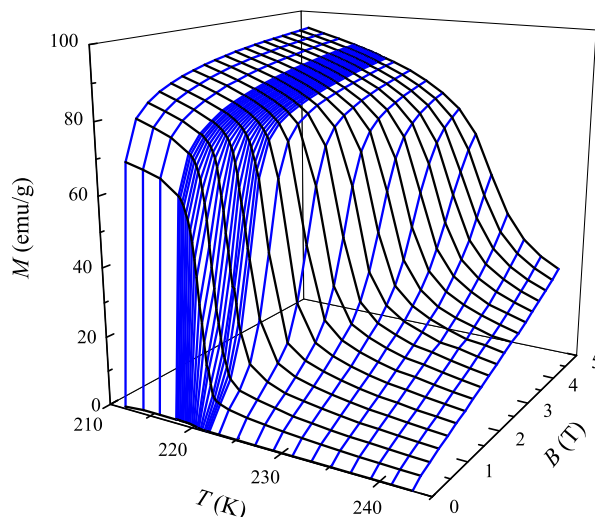


Figura 5.47: Superficies de imanación del  $Mn_{1.04}As_{0.6}Sb_{0.4}$  en función de la temperatura y el campo magnético aplicado (aumentando).

Las medidas experimentales de imanación se realizaron en un equipo MPMS-xl (sección 2.3). Se midió las curvas isotermas de imanación en función del campo magnético, aumentando y disminuyendo, en incrementos de 0.25 T hasta 5 T, entre 212 y 243 K. La superficie  $M(T, B)$  en el proceso de aumentar el campo magnético se ha representando en la figura 5.47. En las isotermas de imanación para los procesos de aumentar y disminuir el campo magnético (figura 5.48) se observa el carácter de primer orden de la transición, presentando histéresis magnética, que disminuye al aumentar el campo magnético. El valor del campo umbral que induce la transición está cerca de 1 T.

Se han obtenido las curvas de imanación en función de la temperatura en un campo magnético constante de las superficies  $M(T, B)$  de los procesos de aumentar y disminuir el campo magnético (figura 5.49). La transición de fase es desplazada a temperaturas mayores por el campo magnético, a la vez que disminuye la histéresis térmica, siendo muy pequeña a 4.75 T. El diagrama de fases magnético se ha determinado a partir de las temperaturas de transición de las curvas de imanación en función de la temperatura a campo magnético constante en el punto de inflexión en la transición de fase (figura 5.43), coincidiendo muy bien con el de calorimetría adiabática. El campo crítico se estima que está entre 4.5 y 5 T.

El resultado de obtener la variación isoterma de entropía con la relación de

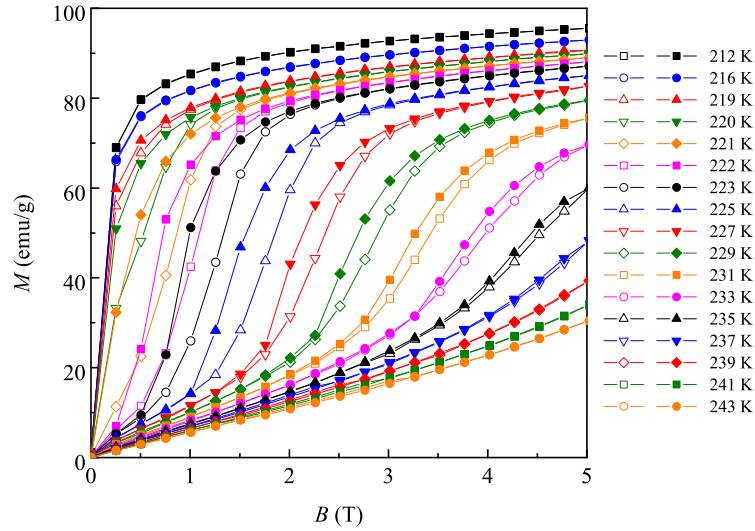


Figura 5.48: Datos experimentales de imanación del  $\text{Mn}_{1.04}\text{As}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}$  en función del campo magnético, aumentando (símbolos abiertos) y disminuyendo (símbolos llenos), a temperatura constante.

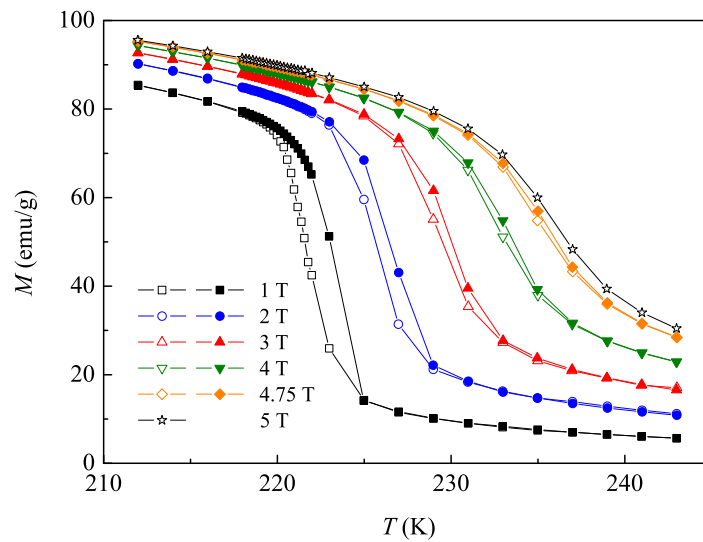
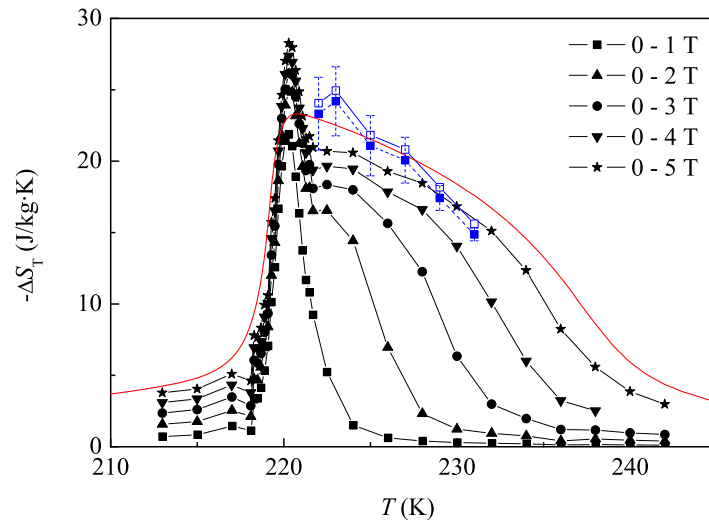
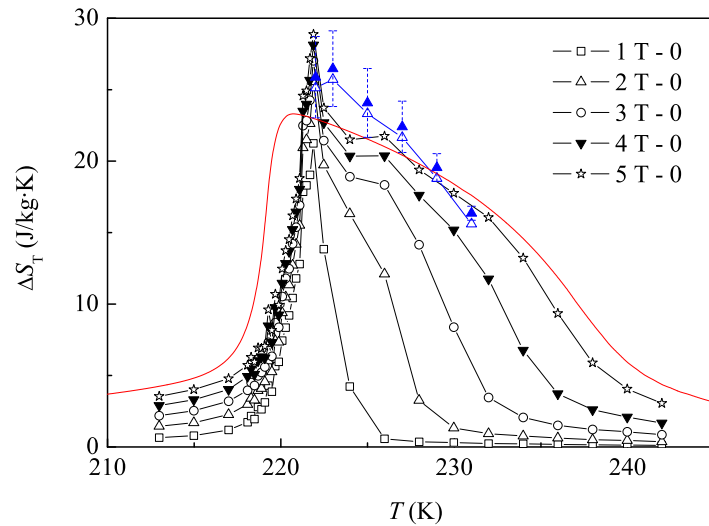


Figura 5.49: Curvas de imanación del  $\text{Mn}_{1.04}\text{As}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}$  a campo constante en función de la temperatura obtenidas de los datos experimentales de  $M(T, B)$  aumentando (símbolos vacíos) y disminuyendo (símbolos llenos) el campo magnético.





(a)



(b)

Figura 5.50: Variación isoterma de la entropía del  $Mn_{1.04}As_{0.6}Sb_{0.4}$  obtenido con la relación de Maxwell de medidas de imanación en función de la temperatura y el campo magnético (símbolos en la leyenda), a partir de  $C_{p,B}$  de 0 a 6 T (línea continua), con la ecuación de Clausius-Clapeyron (cuadrados y triángulos azules llenos); y con las ecuaciones 1.47 y 1.48 (cuadrados y triángulos azules vacíos), estimando  $dA/dT$  como la mitad de la variación del área completa del ciclo isoterma con la temperatura. (a) Aumentando el campo magnético y (b) disminuyendo el campo magnético.

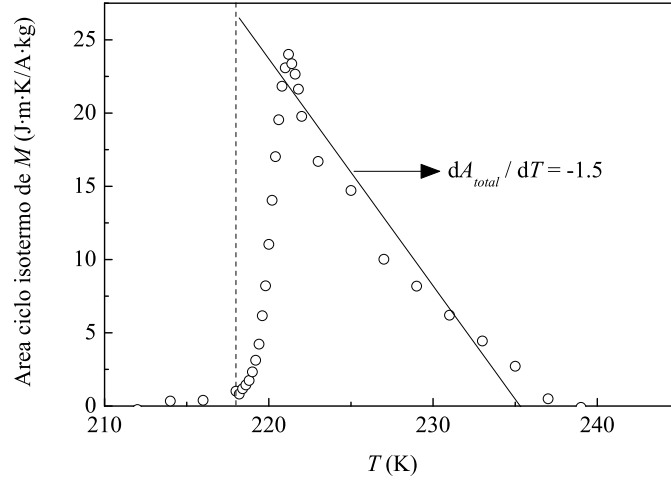


Figura 5.51: Variación del área del ciclo isoterma de imanación en función de la temperatura del  $Mn_{1.04}As_{0.6}Sb_{0.4}$ . La línea continua es la recta de ajuste que se ha tomado para el valor de la pendiente a partir de 222 K (línea vertical).

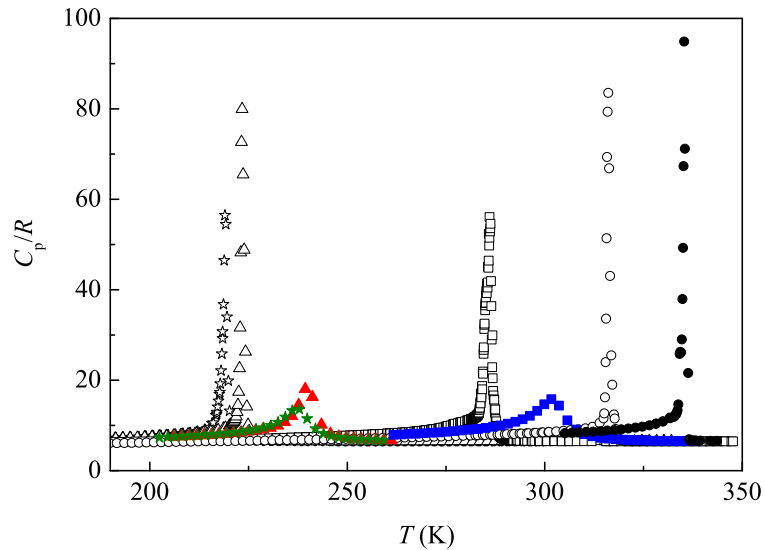


Figura 5.52: Capacidad calorífica a 0 T (símbolos vacíos) y 6 T (símbolos llenos) del MnAs (círculos),  $MnAs_{0.9}Sb_{0.1}$  (cuadrados),  $Mn_{1.03}As_{0.7}Sb_{0.3}$  (triángulos) y  $Mn_{1.04}As_{0.6}Sb_{0.4}$  (estrellas).

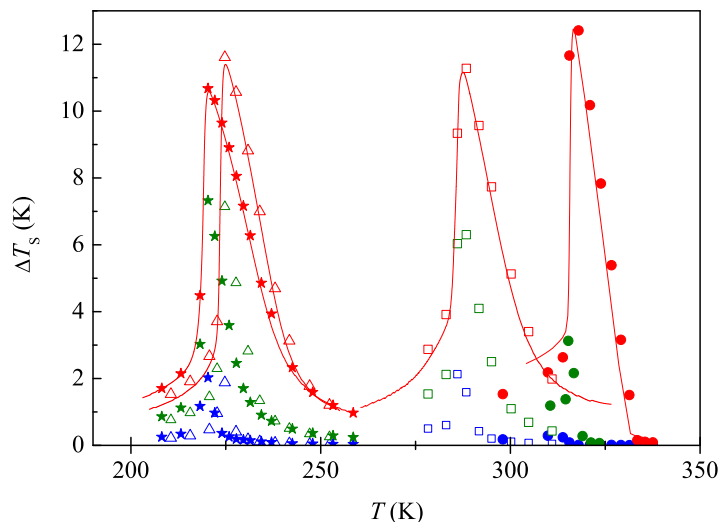


Figura 5.53: Variación adiabática de temperatura medida directamente (símbolos) y a partir de datos de  $C_p$  (líneas) en los compuestos:  $MnAs$  (círculos),  $MnAs_{0.9}Sb_{0.1}$  (cuadrados),  $Mn_{1.03}As_{0.7}Sb_{0.3}$  (triángulos) y  $Mn_{1.04}As_{0.6}Sb_{0.4}$  (estrellas). Los incrementos de campo magnético son: 0 - 1 T (azul), 0 - 3 T (verde) y 0 - 6 T (rojo).

Maxwell se ha representado en la figura 5.50(a) para el proceso de aumentar el campo magnético y en la figura 5.50(b) para el proceso de disminuir el campo magnético. De nuevo, aparece un pico en la región de temperatura donde se produce la transición de fase sin campo magnético, entre 218 y 222 K, que en este caso no alcanza valores tan grandes como en el  $MnAs$  y el  $Mn_{1.03}As_{0.7}Sb_{0.3}$ .

Se ha obtenido la discontinuidad en la entropía con la ecuación de Clausius-Clapeyron en la transición de primer orden, y con las ecuaciones 1.47 y 1.48. La variación del área con la temperatura se ha estimado como la mitad de la variación del área total del ciclo isoterma de imanación y procediendo como se hizo en el compuesto  $MnAs$  (figura 5.51). La pendiente de las líneas de coexistencia de fases se ha tomado de la pendiente del ciclo 2 adiabático de campo magnético en la región de coexistencia de fases. El resultado de Clapeyron dentro de las barras de error (figuras 5.50(a) y 5.50(b)) coincide con el resultado a partir de datos de  $C_{p,B}$ , además la contribución del segundo sumando de las ecuaciones 1.47 y 1.48 no es muy grande debido a que este compuesto presenta una histéresis muy pequeña, 1 K a 0 T, que desaparece al aplicar un campo magnético.

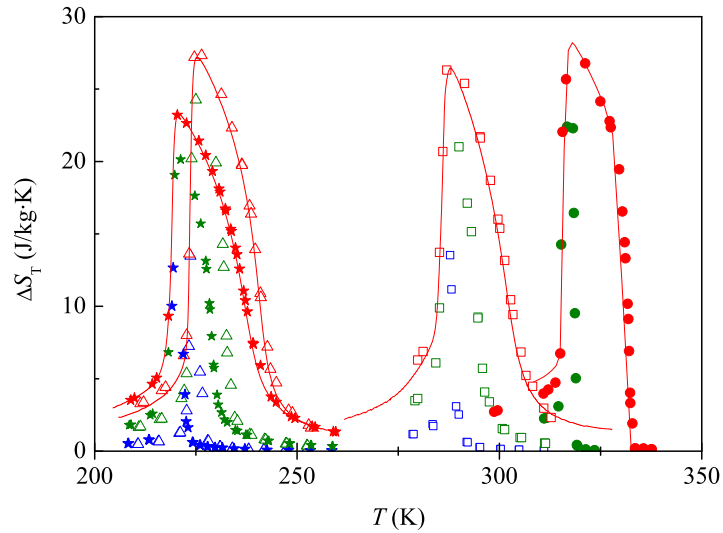


Figura 5.54: Variación isoterma de entropía para incrementos de campo 0 - 1 T (azul), 0 - 3 T (verde) y 0 - 6 T (rojo). Ha sido obtenida de  $\Delta T_S$  (símbolos) y a partir de datos de  $C_p$  para incremento de 0 a 6 T (líneas continuas) en las composiciones: MnAs (círculos),  $\text{MnAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$  (cuadrados),  $\text{Mn}_{1.03}\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}$  (triángulos) y  $\text{Mn}_{1.04}\text{As}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}$  (estrellas).

La sustitución parcial de arsénico por antimonio desplaza la transición de primer orden a temperaturas inferiores, variando la temperatura de transición desde 316 K hasta 219 K para  $0 \leq x \leq 0.4$  (figura 5.52). El campo magnético desplaza la transición de primer orden en el MnAs a más alta temperatura, mientras que en los compuestos con antimonio redondea la anomalía a la vez que la traslada a mayor temperatura y hace desaparecer la histéresis. Las cuatro composiciones estudiadas presentan efecto magnetocalórico gigante (figuras 5.53 y 5.54). Las tres composiciones con antimonio presentan efecto magnetocalórico para un incremento de campo de 0 a 1 T y el compuesto MnAs a partir de 3 T.

### 5.3. Análisis de capacidad calorífica

En el MnAs se ha obtenido con la ecuación 1.20 la capacidad calorífica a volumen constante con los datos experimentales de  $C_p$  y los datos [75]:  $V_m=2.067 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ ,  $\alpha_T=12 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ,  $k_T=4.3 \cdot 10^{-2} \text{ dyn}^{-1}\text{cm}^2$ . A temperatura ambiente  $C_p - C_v$  es  $0.247R$  que supone el 3 % de  $C_p$ . Tomamos para cualquier otra temperatura la aproximación de Nerst-Lindemann de manera que la ecuación 1.20 para el MnAs queda:

$$C_p(T)/R - C_v(T)/R = 0.118 \cdot 10^{-5} T C_p^2(T)/R \quad (5.1)$$

En la figura 5.55 se observan las contribuciones a la capacidad calorífica debida a las vibraciones de la red, los electrones, y la suma de la contribución magnética y anómala debidas a la transición magnético-estructural. El valor del coeficiente electrónico,  $\gamma = 0.008813 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ , se ha obtenido realizando un ajuste lineal de los datos experimentales de  $C_p/T$  en función de  $T^2$  a muy baja temperatura (4.2 K - 9 K), como se explicó en la sección 1.4.3. Se obtuvo la temperatura de Debye en función de la temperatura como se explicó en la sección 1.4.3 a partir de  $C_v$ , y se tomó un valor constante  $\theta_D = 305 \text{ K}$  para obtener la contribución de la red. Como se observa la función de Debye coincide muy bien con  $C_v$  experimental en las zonas donde la contribución magnética y anómala son despreciables. En la figura 5.56 se ha representado la contribución magnética y anómala obtenidas para varios valores del campo magnético.

Tabla 5.5: Coeficiente electrónico y temperatura de Debye de las composiciones con  $x = 0.1, 0.3$  y  $0.4$ .

Compuesto	$\gamma$ (J/mol·K)	$\theta_D$ (K)
MnAs	0.008813	305
MnAs <sub>0.9</sub> Sb <sub>0.1</sub>	0.007925	300
Mn <sub>1.03</sub> As <sub>0.7</sub> Sb <sub>0.3</sub>	0.010286	275
Mn <sub>1.04</sub> As <sub>0.6</sub> Sb <sub>0.4</sub>	0.010372	270

En los otros tres compuestos estudiados no se dispone de valores de las propiedades termofísicas. Se observa en la figura 5.52 que la capacidad calorífica de los cuatro compuestos por encima de la transición de primer orden coinciden, y por tanto, la diferencia en los valores de las propiedades termofísicas van a diferir muy poco a los del MnAs. Por tanto, se han tomado los valores del MnAs para obtener  $C_v$  con la ecuación 1.19 y los datos experimentales de  $C_p$  en los compuestos MnAs<sub>0.9</sub>Sb<sub>0.1</sub>, Mn<sub>1.03</sub>As<sub>0.7</sub>Sb<sub>0.3</sub> y Mn<sub>1.04</sub>As<sub>0.6</sub>Sb<sub>0.4</sub>.

El coeficiente electrónico se ha obtenido en los tres compuestos de igual manera que en el MnAs, entre 4.2 y 9 K (tabla 5.5). La contribución debido a las

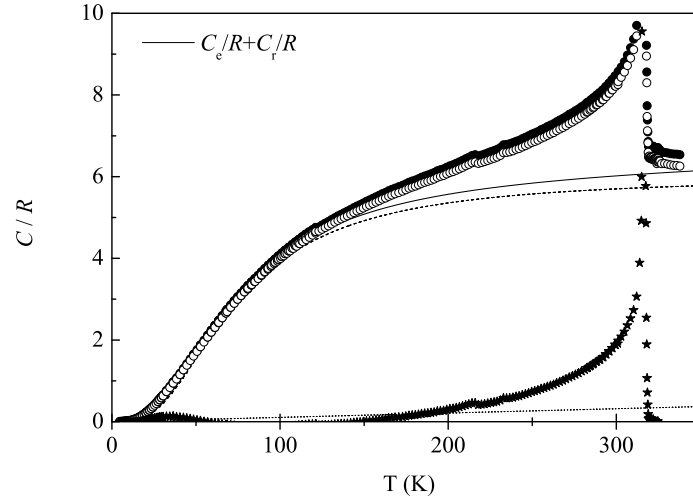


Figura 5.55: Contribución fonónica (línea discontinua), electrónica (línea de puntos) y magnética y anómala (estrellas) de la capacidad calorífica a 0 T, junto a las curvas de capacidad calorífica a presión constante (experimental en círculos llenos) y a volumen constante (círculos vacíos) del MnAs.

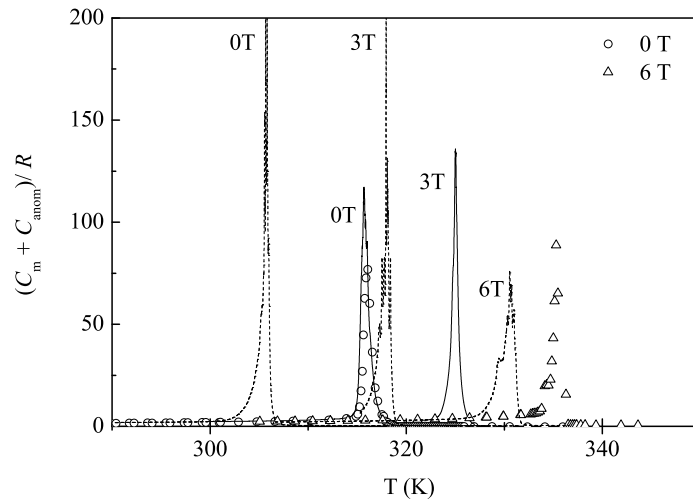


Figura 5.56: Capacidad calorífica magnética y anómala a 0 T, 3 T y 6 T del MnAs: método de pulso de calor (símbolos), termogramas de enfriamiento (líneas discontinuas) y termogramas de calentamiento (líneas continuas).

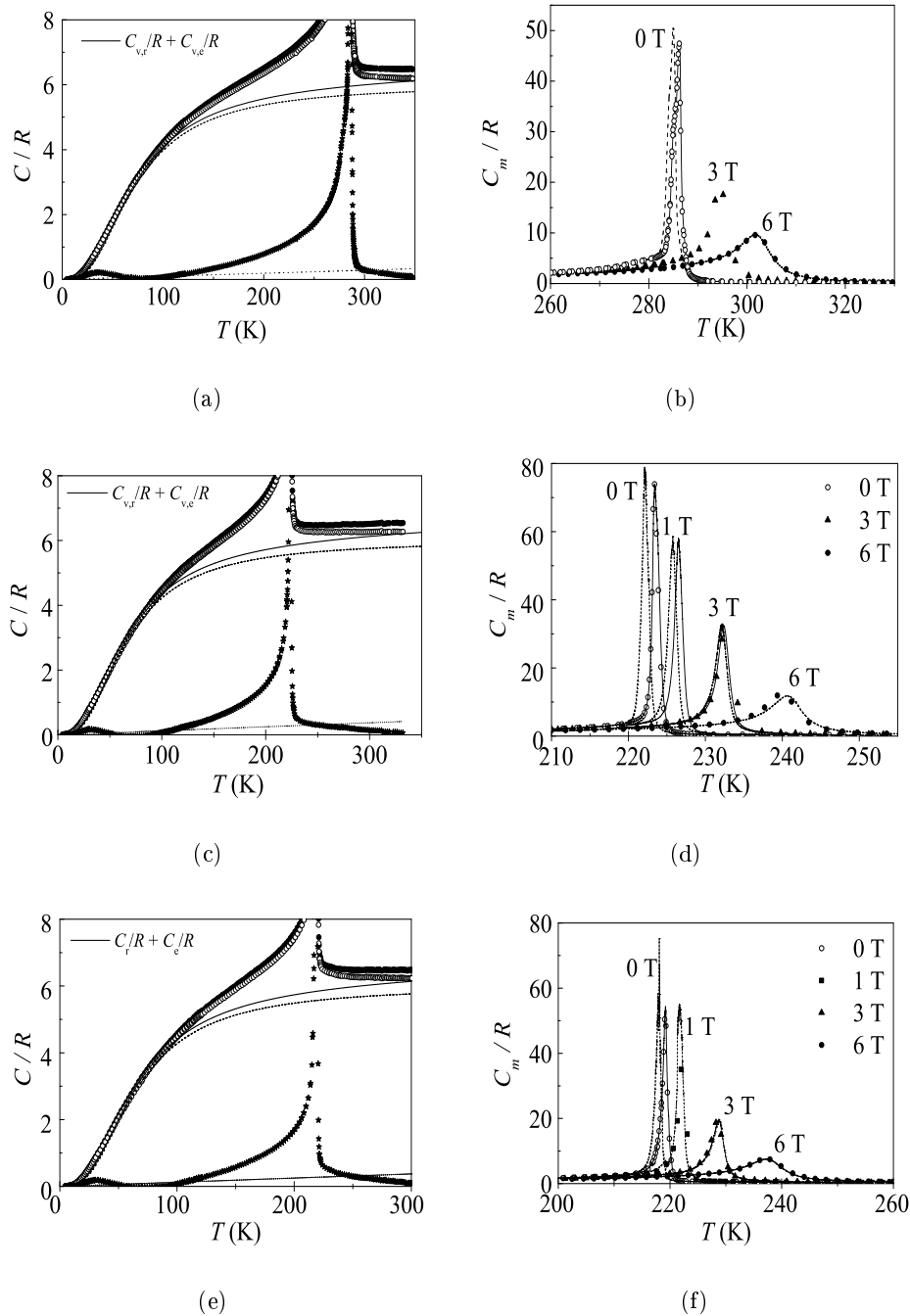


Figura 5.57: Contribución fonónica (línea discontinua), electrónica (línea de puntos) y magnética (estrellas) de la capacidad calorífica a 0 T, junto a las curvas de capacidad calorífica a presión constante (experimental en círculos llenos) y a volumen constante (círculos vacíos) de  $\text{MnAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$  (a),  $\text{Mn}_{1.03}\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}$  (c) y  $\text{Mn}_{1.04}\text{As}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}$  (e). Capacidad calorífica anómala a 0 T, 1 T, 3 T y 6 T: método de pulso de calor (símbolos), termogramas de enfriamiento (líneas discontinuas) y termogramas de calentamiento (líneas continuas) de  $\text{MnAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$  (b),  $\text{Mn}_{1.03}\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}$  (d) y  $\text{Mn}_{1.04}\text{As}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}$  (f).

vibraciones de la red se ha obtenido para un valor constante de la temperatura de Debye para cada compuesto que se muestra también en la tabla 5.5.

En las figuras 5.57(a), 5.57(b), 5.57(c), 5.57(d), 5.57(e) y 5.57(f) se han representado las diferentes contribuciones a la capacidad calorífica sin campo magnético y la capacidad calorífica magnética en los compuestos  $MnAs_{0.9}Sb_{0.1}$ ,  $Mn_{1.03}As_{0.7}Sb_{0.3}$  y  $Mn_{1.04}As_{0.6}Sb_{0.4}$  respectivamente.

## 5.4. Modelo teórico

### 5.4.1. Modelo de Bean y Rodbell

C. P. Bean y D. S. Rodbell propusieron un modelo teórico para describir la transición de primer orden en el MnAs [37]. El modelo supone que la interacción de intercambio depende de las distancias interatómicas, que se expresa por la dependencia de la temperatura de Curie,  $T_C$ , con el volumen:

$$T_C = T_0 \left( 1 + \beta \frac{v - v_0}{v_0} \right) \quad (5.2)$$

Donde,  $v$  es el volumen,  $v_0$  es el volumen en ausencia de interacciones de intercambio,  $T_0$  es la temperatura de Curie si la red fuese incompresible (a  $v_0$ ), y  $\beta$  es una constante que en compuestos ferromagnéticos normales es negativa pero en éstos puede ser positiva.

Tomamos la energía libre como la transformada de Legendre de la energía en la que la entropía y el volumen se sustituyen por la temperatura y la presión respectivamente, como variables independientes:

$$G = U - TS + pV \quad (5.3)$$

Siendo  $U$  la energía del sistema,  $p$  la presión,  $V$  el volumen,  $T$  la temperatura y  $S$  la entropía. La energía del sistema,  $U$ , es suma de un término debido a la interacción con un campo externo,  $U_{Zeeman}$ , de la energía de la interacción de intercambio,  $U_{int}$  y de la energía elástica,  $U_{elas}$ .

$$U = U_{Zeeman} + U_{int} + U_{elas} \quad (5.4)$$

Para un sistema de iones de spin  $J$  con la aproximación de campo molecular la energía libre de Gibbs es:

$$G = -BM_s\sigma - \frac{3}{2} \frac{J}{J+1} Nk_B T_C \sigma^2 + \frac{1}{2K} \frac{(v - v_0)^2}{v_0^2} + p \frac{v - v_0}{v_0} - TS \quad (5.5)$$

donde  $B$  es el campo magnético aplicado,  $M_s$  es la imanación de saturación,  $\sigma$  es la imanación reducida,  $\sigma = M/M_s$ ,  $N$  es el número de partículas por



unidad de volumen para el volumen  $v_0$ ,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $K$  es la compresibilidad. Sustituyendo la ecuación 5.2 en 5.5 y minimizando respecto al volumen se obtiene la condición de equilibrio del volumen que tiene que cumplir la energía libre de Gibbs:

$$\frac{v - v_0}{v_0} = \frac{3}{2} \frac{J^2}{J(J+1)} N k_B T_0 \beta K \sigma^2 - pK \quad (5.6)$$

Esta ecuación de estado muestra la dependencia de la imanación con el volumen. Introduciendo las ecuaciones 5.2 y 5.6 en 5.5 para el caso de  $p = 0$ , la energía libre de Gibbs queda:

$$G = -BM_s \sigma - \frac{3}{2} \frac{J}{J+1} N k_B T_0 \sigma^2 - \frac{9}{8} \frac{J^2}{(J+1)^2} N^2 k_B^2 T_0^2 \beta^2 K \sigma^4 - TS \quad (5.7)$$

Minimizando la ecuación 5.7 respecto a la imanación reducida  $\sigma$ ,  $\frac{\partial G}{\partial \sigma} = 0$ , la ecuación de estado que da la imanación viene dada por la teoría de Brillouin:

$$\sigma = B_J(\langle b \rangle / T) \quad (5.8)$$

donde  $\langle b \rangle$  es el campo medio que depende de la imanación, por tanto la ecuación 5.8 es una ecuación de estado magnética.

El modelo se basa en la aproximación de campo molecular que supone que la interacción de canje entre los iones magnéticos es equivalente a un campo magnético medio o molecular,  $b_m$ , que se suma al campo magnético externo aplicado, dando lugar a un campo efectivo  $\langle b \rangle$  sobre el ion magnético:

$$\langle b \rangle = - \left( \frac{\partial u}{\partial \sigma} \right)_{s,v} = BM_s + 3 \frac{J}{J+1} T_0 \sigma + \frac{9}{5} \frac{(2J+1)^4 - 1}{[2(J+1)]^4} T_0 \eta \sigma^3 \quad (5.9)$$

donde  $\eta$  es un coeficiente adimensional dado por:

$$\eta = \frac{5}{2} \frac{[4J(J+1)]^2}{(2J+1)^4 - 1} N k_B T_0 K \beta^2 \quad (5.10)$$

Resolviendo la ecuación de estado 5.8 se obtiene la imanación.

La entropía se obtiene de la ecuación de Boltzmann:

$$S = -N k_B \sum_k P_k \ln(P_k) \quad (5.11)$$

$P_k$  es la probabilidad de que un momento magnético tenga energía  $E_k$ :

$$P_k = \frac{\exp(-E_k/k_B T)}{Z} \quad (5.12)$$

La energía de un estado es  $E_k = -g\mu_B m_J \langle b \rangle$ , siendo  $g$  el factor de Landé,  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr y  $m_J = J, J-1, \dots, -J$ . La función de partición,  $Z$ , viene dada por:

$$Z = \sum_{k=1}^n \exp(-E_k/k_B T) = \frac{\sinh\left(\frac{2J+1}{2J}y\right)}{\sinh\left(\frac{y}{2J}\right)} \quad (5.13)$$

donde  $y = \langle b \rangle / T$ . Introduciendo la ecuación 5.12 y 5.13 en 5.11 se obtiene la entropía del sistema:

$$S = \ln(Z) - \frac{1}{Z} \sum_{m_J=-J}^J \left( \frac{m_J g \mu_B \langle b \rangle}{k_B T} \right) \exp\left( \frac{m_J g \mu_B \langle b \rangle}{k_B T} \right) \quad (5.14)$$

La teoría se basa en dos parámetros ajustables  $T_0$  y  $\eta$ .  $T_0$  es un factor de escala en temperatura que puede fijarse esencialmente de la temperatura de transición en enfriamiento a campo nulo. Por tanto, las características de la transición dependen de  $\eta$ , si  $\eta > 1$  la transición es de primer orden. Los valores  $\eta$  y  $T_0$  para los compuestos MnAs<sub>0.9</sub>Sb<sub>0.1</sub>, Mn<sub>1.03</sub>As<sub>0.7</sub>Sb<sub>0.3</sub> y Mn<sub>1.04</sub>As<sub>0.6</sub>Sb<sub>0.4</sub> se presentan en la tabla 5.6. El spin del ion de manganeso (Mn<sup>4+</sup>) es  $J=3/2$  y el valor del factor de Landé  $g=2.27$ .

Tabla 5.6: Valor de los parámetros  $T_0$  y  $\eta$  del modelo de Bean-Rodbell.

Compuesto	$T_0(K)$	$\eta$
MnAs <sub>0.9</sub> Sb <sub>0.1</sub>	274	1.65
Mn <sub>1.03</sub> As <sub>0.7</sub> Sb <sub>0.3</sub>	216	1.73
Mn <sub>1.04</sub> As <sub>0.6</sub> Sb <sub>0.4</sub>	217	1.55

En las figuras 5.58, 5.59 y 5.60 se ha representado la imanación, la entropía magnética y la capacidad calorífica anómala en función de  $T/T_0$  para diferentes valores del parámetro  $\eta$ . El ajuste del valor de este parámetro se ha realizado para la curva de capacidad calorífica de 6 T, por encima del punto crítico, donde depende mucho del valor de  $\eta$ . El valor de  $\eta$  en los tres compuestos es mayor que 1 como se ha obtenido y muy parecido entre ellos. Se verifica así el carácter de primer orden de la transición y la existencia de histéresis térmica en los tres compuestos.

La capacidad calorífica magnética sin campo magnético aplicado que predice la teoría de campo molecular por encima de la temperatura de transición,  $T \geq T_C$ , es nula como se observa para los tres compuestos en las figuras 5.61(a), 5.61(c) y 5.61(e). Sin embargo, experimentalmente, se observa que no va a cero en la temperatura de transición sino que va decreciendo rápidamente

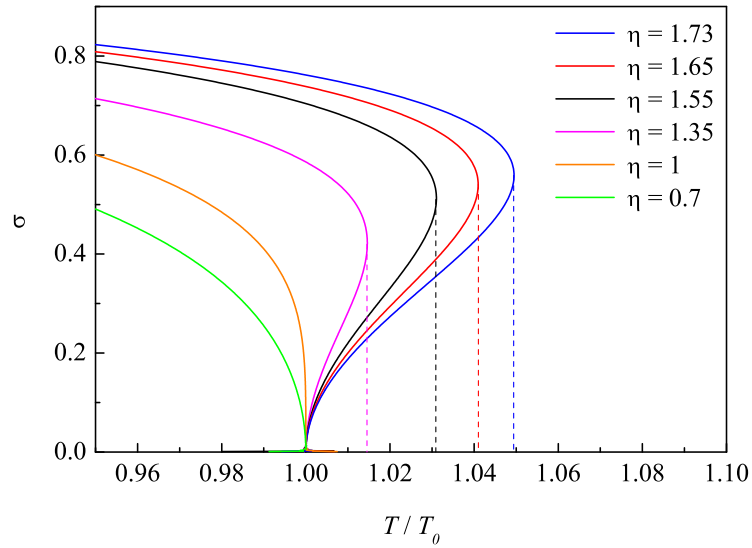


Figura 5.58: Imanación del modelo de Bean y Rodbell a 0 T para varios valores del parámetro  $\eta$ . Las líneas discontinuas indican la transición de primer orden al aumentar la temperatura.

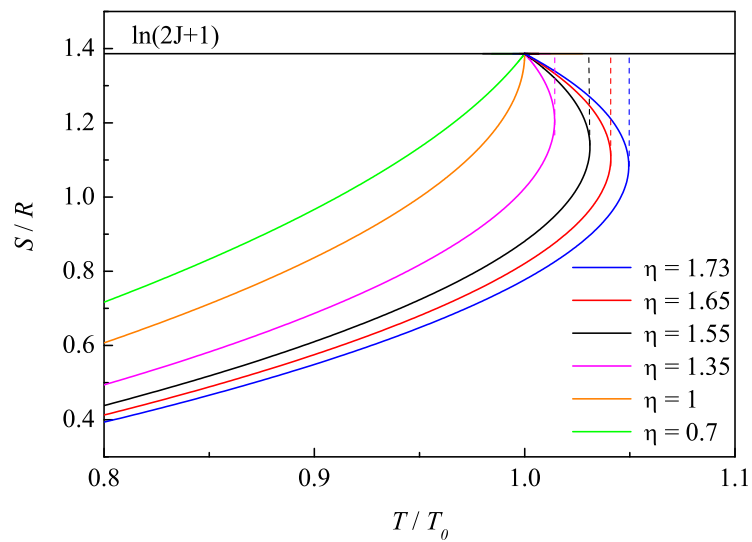


Figura 5.59: Entropía del modelo de Bean y Rodbell a 0 T para varios valores del parámetro  $\eta$ . Las líneas discontinuas indican la transición de primer orden al aumentar la temperatura.

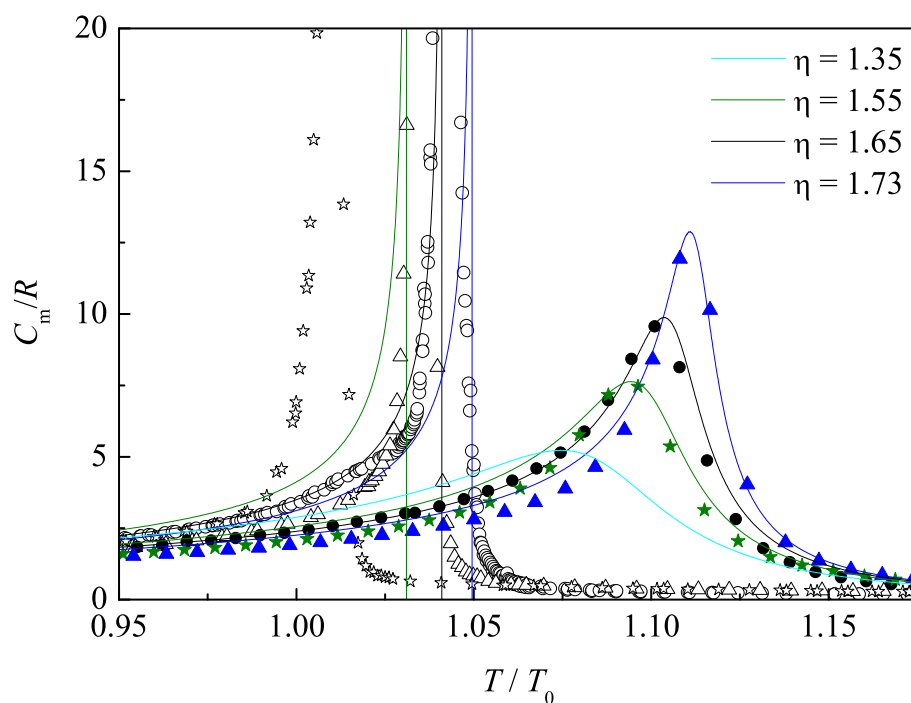
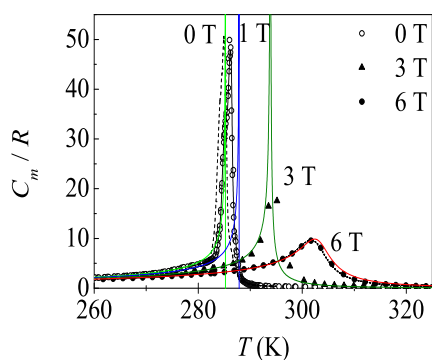
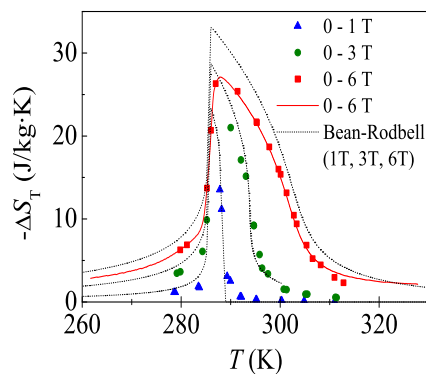


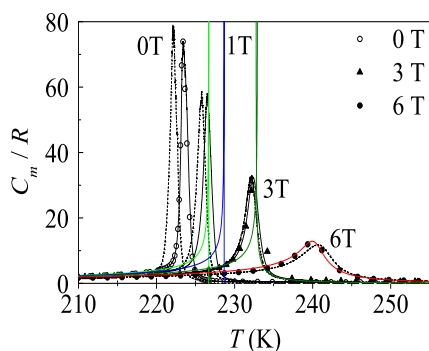
Figura 5.60: Capacidad calorífica del modelo de Bean y Rodbell para 0 T (símbolos vacíos) y 6 T (símbolos llenos) variando el parámetro  $\eta$  de los compuestos:  $\text{MnAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$  (círculos),  $\text{Mn}_{1.03}\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}$  (triángulos) y  $\text{Mn}_{1.04}\text{As}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}$  (estrellas).



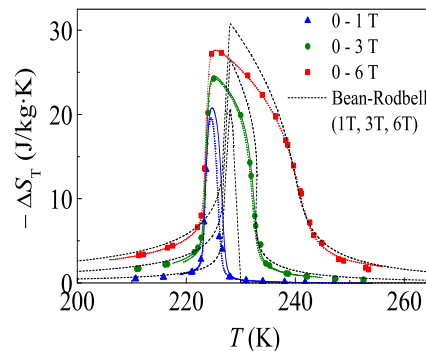
(a)



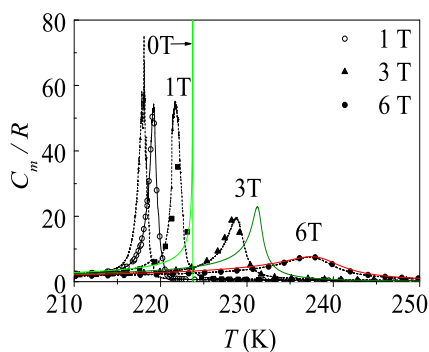
(b)



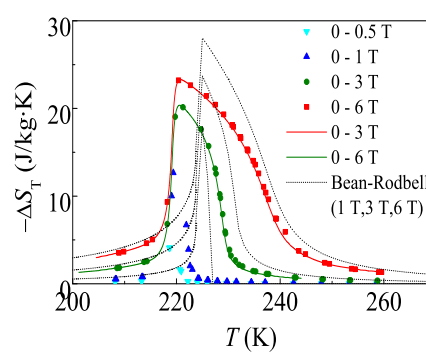
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 5.61: Resultado del modelo de Bean-Rodbell para la capacidad calorífica magnética en línea continua para 0 T (verde claro), 1 T (azul), 3 T (verde oscuro) y 6 T (rojo), y resultado experimental de los termogramas de calentamiento (línea continua) y los termogramas de enfriamiento (línea discontinua); y la variación isoterma de entropía (líneas discontinuas) de los compuestos:  $\text{MnAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$  (a) y (b),  $\text{Mn}_{1.03}\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}$  (c) y (d) y  $\text{Mn}_{1.04}\text{As}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}$  (e) y (f)

al aumentar la temperatura por encima de  $T_C$ . Esto es debido a que la aproximación de campo molecular no considera que por encima de  $T_C$  exista un orden magnético de corto alcance en un intervalo de temperatura apreciable. La capacidad calorífica magnética obtenida con el modelo coincide bastante bien a campo nulo en la temperatura en que se hace cero, mientras que a campo aplicado explica bastante bien su forma y el desplazamiento de la transición a mayor temperatura debido al campo magnético.

En el efecto magnetocalórico se ha obtenido la variación isoterma de entropía que se explica muy bien con el modelo para diferentes variaciones de campo magnético (1 T, 3 T y 6 T en línea discontinua en las figuras 5.61(b), 5.61(d) y 5.61(f)). La discrepancia con los resultados experimentales es debida a que, como se ha explicado, la aproximación de campo medio no considera que persiste un ordenamiento de corto alcance justo por encima de  $T_C$ .

#### 5.4.2. Modelo de Pytlik y Zieba

El modelo de Bean y Rodbell explica la transición de primer orden de los compuestos derivados del MnAs con sustitución parcial del arsénico por antimonio,  $MnAs_{1-x}Sb_x$ , como se ha visto en la sección 5.4.1. En el modelo de Bean y Rodbell se ha tenido en cuenta el acoplamiento entre la imanación y el volumen molar pero con la imanación como un único parámetro de orden; que describe bien la fase hexagonal [37] y de donde se dedujo el valor de la compresibilidad isoterma [76] de datos de imanación que fue confirmado por los datos experimentales de medidas directas [77]. Sin embargo, el diagrama de fases del MnAs no se explicaba con este modelo. Pytlik y Zieba propusieron un modelo [74], con dos parámetros de orden, magnético y estructural, acoplados que explica el diagrama de fases magnético. Este modelo se describe a continuación y con él hemos obtenido las funciones termodinámicas y el efecto magnetocalórico, comparando con los datos experimentales expuestos en la sección 5.2.1.

Los parámetros de orden son:

- La distorsión de la red ortorrómbica,  $\varphi$ , a lo largo de una de las tres direcciones equivalentes en el plano basal de la estructura hexagonal.
- La imanación reducida  $\sigma = M/M_0$ .

La imanación y la distorsión de la red son los dos parámetros de orden acoplados, interaccionando entre sí y con su propia transición de fase.

El potencial termodinámico del sistema con los parámetros de orden elegidos es:

$$\begin{aligned} \Phi(\varphi, \sigma, T, B) = \Phi_0 + \frac{1}{2}a(T - T_0)\sigma^2 + \frac{1}{4}b\sigma^4 + \frac{1}{6}d\sigma^6 - \sigma BM_0 + \\ + \frac{1}{2}A(T - T_D)\varphi^2 + \frac{1}{4}B\varphi^4 + \delta\varphi^2\sigma^2 + \gamma M_0\varphi^2\sigma B + \dots \end{aligned} \quad (5.15)$$

En donde  $M_0$  es la imanación de saturación y  $B$  el campo magnético externo.

Las contribuciones magnética (segundo, tercer y cuarto término) y estructural (sexto y séptimo término) tienen la forma de desarrollo de Landau en serie de potencias de los parámetros de orden, con los coeficientes dependientes de la temperatura y la presión. Las condiciones de simetría no permiten términos de potencias impares de  $\varphi$  y  $\sigma$  en el desarrollo en serie en ausencia de campo magnético. Las temperaturas  $T_0$  y  $T_D$  para las cuales los términos cuadráticos se hacen cero son las temperaturas de transición sin interacción entre los parámetros de orden.

Los dos términos que dan el acoplamiento entre la imanación y la distorsión de la red son:  $\delta\varphi^2\sigma^2$  y  $\gamma M_0\varphi^2\sigma B$ . Uniendo el término  $\delta\varphi^2\sigma^2$  con el de  $\sigma^2$  se tiene un término que describe el cambio en la temperatura de Curie bajo la acción de la distorsión de la red:

$$T_0^* = T_0 (1 - (2\delta/T_0a)) \quad (5.16)$$

Esta dependencia se explica suponiendo que la interacción entre los momentos magnéticos (y la energía de ordenamiento magnético) depende de las distancias interatómicas, y éstas cambian debido a la distorsión de la red.

El otro término de acoplamiento,  $\gamma M_0\varphi^2\sigma B$ , se puede unir con el término de energía Zeeman  $\sigma BM_0$ , de manera que la nueva imanación de saturación es:

$$M_0^* = M_0 (1 - \gamma\varphi^2) \quad (5.17)$$

Este nuevo término es equivalente a suponer que la distorsión de la red cambia el valor del momento magnético del átomo de manganeso. Esto es posible si la distorsión de la red cambia la estructura de bandas de los electrones itinerantes, que son en parte responsables del magnetismo en el MnAs.

A partir del potencial termodinámico dado por la ecuación 5.15 se pueden calcular las ecuaciones de estado para los parámetros de orden en función de  $T$  y  $B$  a partir de las condiciones de equilibrio termodinámico:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\varphi} = \varphi [A(T - T_D) + B\varphi^2 + 2\delta\sigma^2 + 2\gamma M_0\sigma B] = 0 \quad (5.18)$$

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\sigma} = a(T - T_0)\sigma + b\sigma^3 + d\sigma^5 - M_0B + 2\delta\varphi^2\sigma + \gamma M_0B\varphi^2 = 0 \quad (5.19)$$

De la ecuación 5.18 se obtienen dos soluciones:

- La solución  $\varphi = 0$  que corresponde a la fase con estructura cristalina hexagonal, fase no distorsionada (UP).
- La solución correspondiente a la fase distorsionada (DP), con estructura cristalina ortorrómbica y dada por:

$$\varphi^2 = (A/B)(T_D^*(\sigma, B) - T) \quad (5.20)$$

La temperatura  $T_D^*(\sigma, B)$  es:

$$T_D^*(\sigma, B) = T_D - \frac{2\delta}{A}\sigma^2 - \frac{2\gamma M_0}{A}\sigma B \quad (5.21)$$

Se puede expresar de manera más simple:

$$T_D^*(\sigma, b) = T_D - U\sigma^2 - 2W\sigma b \quad (5.22)$$

donde  $U = 2\delta/A$  y  $W = a\gamma/A$  son los parámetros de acoplamiento efectivo, responsables del efecto de distorsión en la temperatura de Curie y el momento magnético (ver términos de acoplamiento), y  $b = BM_0/a$  es el campo reducido.

Las ecuaciones de estado pueden ser analizadas en el plano  $(\sigma, T)$  (figura 5.62), en donde  $T_D^*(\sigma, b)$  es la línea de separación de las dos fases,  $\varphi = 0$  y  $\varphi \neq 0$ . En la solución de la fase distorsionada  $\varphi^2 > 0$  y sólo existe solución para  $T < T_D^*(\sigma, b)$ . La solución de la fase no distorsionada existe para cualesquiera valores de  $\sigma$ ,  $T$  y  $B$  pero sólo es estable para  $T > T_D^*(\sigma, b)$ . Las dos soluciones de  $\varphi$  se introducen en la ecuación 5.19 para obtener las ecuaciones de estado de ambas fases. Las dos ecuaciones de estado son válidas en regiones separadas del diagrama  $(\sigma, T)$  limitadas por la línea definida por  $T = T_D^*(\sigma, b)$ . La solución  $\sigma(T)$  tendrá regiones de estabilidad, metastabilidad e inestabilidad termodinámicas, definida la región de estabilidad por el análisis de las segundas derivadas del potencial termodinámico respecto a los parámetros de orden.

La ecuación de estado magnética de la fase no distorsionada es:

$$T(\sigma, b) = T_0 - R\sigma^2 - S\sigma^4 + b/\sigma \quad (5.23)$$

con  $R = b/a$  y  $S = d/a$ .

La inversa de la susceptibilidad magnética de la fase no distorsionada en la región paramagnética ( $T > T_D$ ) viene dada por:

$$\chi^{-1}(T) = \frac{B}{M_0\sigma} = \frac{a}{M_0^2}(T - T_0) \quad (5.24)$$



La ecuación de estado de la fase distorsionada es:

$$T(\sigma, b) = \frac{T_0 - R\sigma^2 - S\sigma^4 + b/\sigma - T_D^*(\sigma, b)V(U + Wb/\sigma)}{1 - V(U + Wb/\sigma)} \quad (5.25)$$

donde  $V = A^2/aB$  es un parámetro que mide la intensidad de la transición de la fase estructural a  $T_D$ , y está relacionado con la discontinuidad de la capacidad calorífica en el punto de la transición (en la teoría de Landau de transición de fase de segundo orden). Por tanto, se tienen tres parámetros  $U$ ,  $V$  y  $W$  para describir la fase distorsionada y dos parámetros  $R$  y  $S$  para la fase no distorsionada.

La inversa de la susceptibilidad magnética en la fase distorsionada está dada por:

$$\chi^{-1}(T) = \frac{B}{M_0^*(b, T)\sigma} = \frac{a}{M_0} \frac{b}{M_0^*(b, T)\sigma} \quad (5.26)$$

donde  $b/\sigma$  es calculada de la ecuación 5.25 despreciando altas potencias de  $\sigma$ :

$$b/\sigma = \frac{T - T_0 + UV(T_D - T)}{1 - WV(T_D - T)} \quad (5.27)$$

$M_0^*(b, T)$  es el valor real de la imanación del estado completamente ordenado, incluido el efecto de distorsión en el momento magnético:

$$\begin{aligned} M_0^*(b, T) &= M_0(1 - \gamma\varphi^2) = \\ &= M_0[1 - WV(T_D - T)] \end{aligned} \quad (5.28)$$

Con las ecuaciones 5.26, 5.27 y 5.28 se obtiene:

$$\chi^{-1}(T) = \frac{a}{M_0^2} \frac{T - T_0 + UV(T_D - T)}{[1 - WV(T_D - T)]^2} \quad (5.29)$$

Las susceptibilidades magnéticas dadas por las ecuaciones 5.26 y 5.29 son iguales a  $T_D^*$ . El cambio de la pendiente en la inversa de la susceptibilidad magnética  $T_D$ , entre la fase distorsionada (DP) y la no distorsionada (UP) viene dado por:

$$\frac{\partial\chi_{DP}^{-1}}{\partial T} / \frac{\partial\chi_{UP}^{-1}}{\partial T} = 1 - UV - 2WV(T_D - T_0) \quad (5.30)$$

Algunos de los parámetros del modelo están relacionados con magnitudes físicas que se pueden medir y se pueden determinar de datos experimentales. Aquí hemos tomado los valores elegidos en [74] y cuya justificación se explica a continuación.

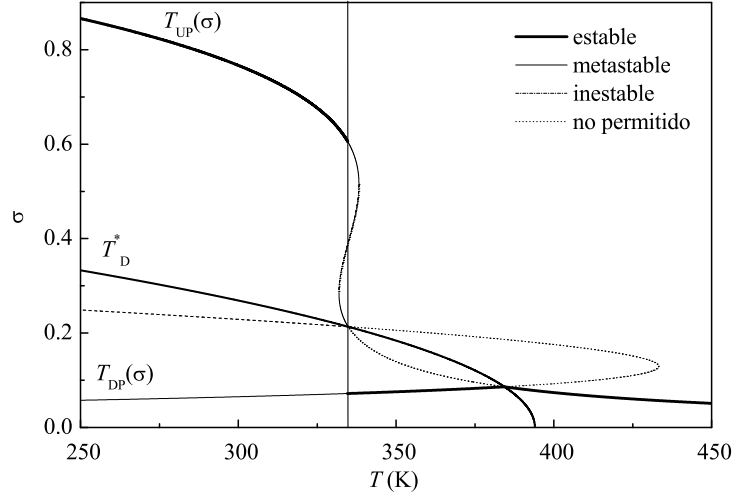


Figura 5.62: Ecuaciones de estado del modelo de Pytlik y Zieba. Se han representado en distintos trazados las regiones estables, metastables, inestables y no permitidas termodinámicamente de las ecuaciones de estado 5.23 y 5.25. La curva  $T_D^*$  divide las regiones de las fases distorsionada y no distorsionada.

La dependencia de la susceptibilidad magnética  $\chi(T)$  por encima y por debajo de la temperatura de transición  $T_D$ , es muy importante para la estimación de los parámetros de acoplamiento, porque a esa temperatura tanto la imanación como la distorsión son muy pequeñas, y el desarrollo en serie debería ser válido. En la ecuación 5.29 se observa que el parámetro  $W$  no influye en la temperatura de ordenamiento magnético, y su valor distinto de cero haría que  $\chi^{-1}(T)$  fuese una función no lineal de la temperatura. En medidas experimentales se había observado que  $\chi^{-1}(T)$  por debajo de  $T_D$  es prácticamente lineal por tanto se toma  $W = 0$ .

La temperatura de la transición magnética  $T_0$  está dada por la temperatura de Curie paramagnética de la fase no distorsionada,  $T_0 = 285$  K. La temperatura de transición de la distorsión se determinó de la anomalía de susceptibilidad magnética en [74],  $T_D = 394$  K, pero podría estimarse de la anomalía en la capacidad calorífica.

La discontinuidad en la pendiente de  $\chi^{-1}(T)$  cerca de  $T_D$  hace que  $UV = 1.3$  de la ecuación 5.30.

El valor de  $V$  está relacionado con la discontinuidad de la capacidad calorífica a  $T_D$ :

$$V = A^2/aB = 2\Delta C_p/aT_D \quad (5.31)$$

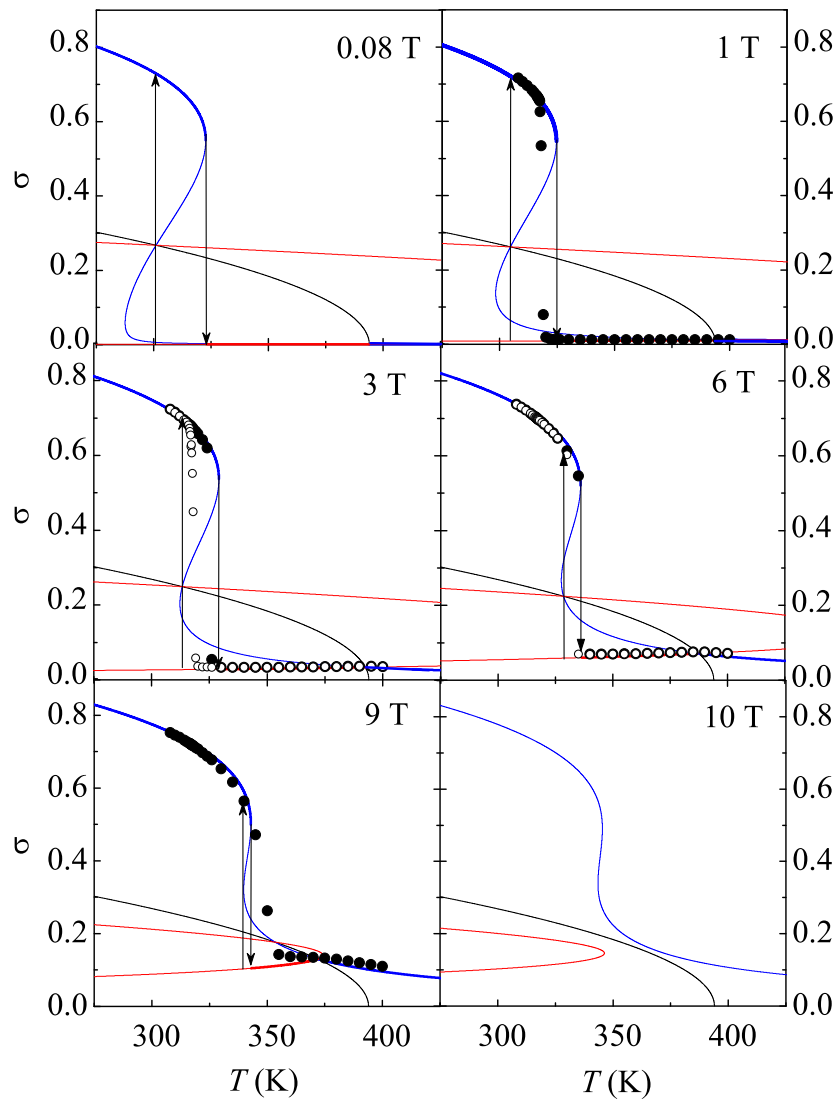


Figura 5.63: Imanación en función de la temperatura a diferentes campos magnéticos del MnAs: la curva  $T_D^*$  de separación de fases (línea negra), la ecuación de estado de la fase no distorsionada (línea azul) y la ecuación de estado de la fase distorsionada (línea roja). Los datos experimentales de imanación se han representado en círculos.

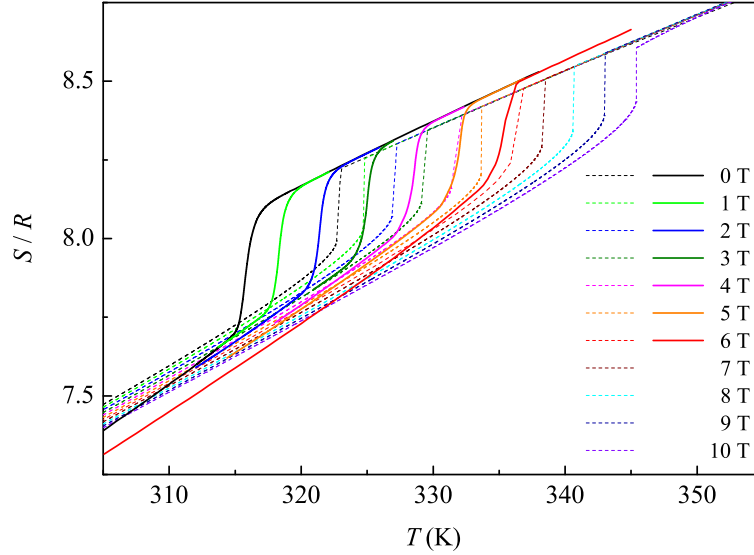


Figura 5.64: Funciones de entropía del MnAs obtenidas del modelo de Pytlik y Zieba (líneas discontinuas) y experimentales en calentamiento (líneas continuas).

El parámetro  $a$  fue determinado de la constante de Curie experimental por encima de  $T_D$  de la ecuación 5.24. Los valores que obtuvieron fueron  $V = 0.001 \text{ K}^{-1}$  y  $a = 16 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ .

Los parámetros  $R$  y  $S$  determinan la forma de la imanación de la fase no distorsionada (ecuación 5.23). El desarrollo en serie hasta grado 6 no permite describir apropiadamente la imanación de saturación y en este sentido es peor que el modelo de Bean y Rodbell. Valores aproximados  $R = -248 \text{ K}$  y  $S = 410 \text{ K}$  los eligieron para asegurar que la transición de fase ferromagnética a paramagnética fuese de primer orden y ajustando el valor de  $\sigma$ .

El campo reducido,  $b$ , se puede transformar en el campo real a través de la relación:

$$b/B = M_0/a = 1.2K/T \quad (5.32)$$

El modelo explica el diagrama de fases y la transición de primer orden del MnAs. Hemos tomado los valores indicados anteriormente para los diferentes parámetros dados por Pytlik y Zieba [74].

La imanación en función de la temperatura se ha obtenido con el modelo y se ha representado junto a los datos experimentales en la figura 5.63. Las regiones de estabilidad de ambas ecuaciones de estado se han representado en

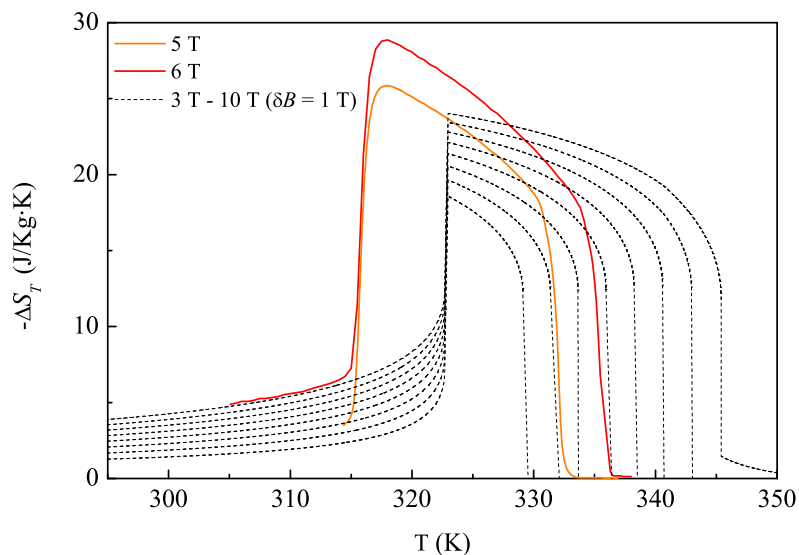


Figura 5.65: Variación isoterma de entropía del MnAs: obtenida del modelo de Pytlik y Zieba (líneas discontinuas) y de los datos de  $C_{p,B}$  en calentamiento (líneas continuas).

trazo más grueso y se observa su coincidencia con la imanación experimental. El campo magnético desplaza la transición a más altas temperaturas y reduce la histéresis hasta que a 10 T sólo se tiene fase no distorsionada.

A las funciones de entropía obtenidas con el modelo se les ha sumado la contribución de la red calculada como se explicó en la sección 1.4, y se han representado en la figura 5.64, donde se observa la buena coincidencia.

La variación de entropía se ha obtenido para campos magnéticos entre 3 T y 10 T con un incremento de 1 T (figura 5.65). El resultado del modelo explica la forma y dependencia con el campo magnético, y coincide en forma con el  $\Delta S_T$  calculado con las funciones de entropía en calentamiento obtenidas por integración de  $C_{p,B}/T$ . El resultado teórico de  $\Delta S_T$  a 10 T también muestra el cambio en la transición de fase igual que la imanación y la entropía.  $\Delta S_T$  no va a cero abruptamente por encima de la transición, sino que decrece más suavemente ya no hay fase distorsionada, y la transición de fase es más suave. El crecimiento abrupto en la temperatura de transición a campo nulo no coincide con el experimental ya que es un modelo de campo medio y no da exactamente las temperaturas de transición obtenidas experimentalmente, sobre todo a bajos valores de campo. Sin embargo, tanto la imanación, la entropía y la variación isoterma de entropía coinciden bastante bien con las

curvas experimentales.

## 5.5. Conclusiones

- El MnAs presenta transición de primer orden con histéresis térmica hasta alto valor del campo magnético como se ha visto de las medidas de capacidad calorífica en calentamiento y enfriamiento. Se ha determinado el diagrama de fases a partir de datos de capacidad calorífica y de imanación, el cual está de acuerdo con el obtenido por Zieba et al. [66] de datos de imanación y cambio de volumen.
- Las tres composiciones con sustitución parcial de arsénico por antimonio presentan transición de primer orden en ausencia de campo magnético con histéresis térmica aproximadamente de 1 K. La aplicación de campo magnético redondea la anomalía, trasladándola a temperaturas más altas y hace desaparecer la histéresis térmica.
- Las cuatro composiciones presentan efecto magnetocalórico gigante, alcanzando valores entre 23 y 27 J/kgK y entre 10 y 12.5 K para un incremento de campo magnético de 0 a 6 T.
- El MnAs presenta efecto magnetocalórico a partir de un campo umbral de 2.5 T, debido a su gran histéresis térmica, por lo que disminuyen sus posibilidades para ser utilizado en refrigeración magnética. Las composiciones con antimonio presentan una histéresis muy pequeña, 1 K, que desaparece al aplicar un campo magnético fuerte, aproximadamente de 3 T. Además, las tres composiciones presentan efecto magnetocalórico para un campo magnético de 1 T, de manera que su campo umbral es inferior a este valor. Esto y su efecto magnetocalórico gigante las hace competitivas con materiales como el  $Gd_5Si_2Ge_2$ .
- Los ciclos adiabáticos de campo magnético son una herramienta muy útil para conocer la evolución térmica cerca de la transición de primer orden con el campo magnético. El área del ciclo adiabático de campo magnético es mucho mayor en el MnAs por su fuerte histéresis que en los otros tres compuestos con antimonio, en los que el ciclo es muy estrecho.
- La relación de Maxwell, ampliamente usada, no se puede aplicar en transiciones de primer orden con histéresis, lo que ha quedado demostrado con el cálculo en los cuatro compuestos, siendo el  $MnAs_{0.9}Sb_{0.1}$  el único en que no da divergencias en  $\Delta S_T$  ya que la transición es más suave que en los otros tres compuestos aunque es de primer orden.

- Se ha demostrado el origen del error en la determinación de  $\Delta S_T$  con la relación de Maxwell a partir de datos de imanación  $M(B)_T$ . Se ha estimado el valor del término que introduce el error, que es debido a la transición de fase a campo magnético nulo durante el experimento.
- La variación isoterma de entropía se ha obtenido con la relación de Clausius-Clapeyron en los procesos de aumentar y disminuir el campo magnético. En el MnAs se ve claramente que el cálculo de  $\Delta S_T$  con esta relación tampoco es correcto en transiciones de primer orden con histéresis. El valor obtenido con la relación de Clausius-Clapeyron está subestimado en valor absoluto en el cálculo del proceso de aumentar el campo magnético, mientras que en el cálculo al disminuirlo se obtiene un valor sobreestimado. Esto indica que la transición de primer orden tiene lugar en un estado metastable y la relación correcta estaría dada por las ecuaciones 1.47 y 1.48 que tienen en cuenta la histéresis de la transición. En los compuestos con  $x = 0.3$  y  $0.4$  la relación de Clausius-Clapeyron sería correcta ya que la histéresis es muy pequeña, y como se observa en los resultados la estimación con las ecuaciones 1.47 y 1.48 se encuentra prácticamente dentro del error experimental de la determinación con Clausius-Clapeyron.
- El modelo de Bean y Rodbell basado en la teoría de campo molecular y que tiene en cuenta la dependencia de la interacción de intercambio con las distancias interatómicas, da una buena descripción de la transición de primer orden de fase ferromagnética a paramagnética para  $0 < x \leq 0.4$ .
- En las tres composiciones con antimonio la transición es de primer orden con valores de  $\eta$  mayores que 1. Cuanto mayor es el valor de  $\eta$  más fuerte es el carácter de primer orden de la transición. Los valores de  $\eta$  son muy parecidos en las tres composiciones, así como también son muy parecidas las histéresis térmicas que presentan en campo nulo y los valores máximos de los parámetros magnetocalóricos.
- Los valores de  $\eta$  en el modelo de Bean y Rodbell se han obtenido con la capacidad calorífica a campo de 6 T, por encima del punto crítico,  $B > B_{cr}$ . Son mayores que la unidad y que los obtenidos por von Ranke et al. [73]. Además  $\Delta S_T$  es poco sensible a la variación del parámetro  $\eta$ .
- Los valores obtenidos de efecto magnetocalórico con el modelo de Bean y Rodbell coinciden bastante bien con nuestros datos experimentales. Las diferencias en la anchura se deben a que la teoría de campo medio no explica el ordenamiento de corto alcance justo por encima de la transición, dando capacidad calorífica cero, mientras que experimentalmente disminuye a cero no tan rápidamente.

- El diagrama de fases magnéticas del MnAs fue explicado por Pytlik y Zieba [74] con un modelo con dos parámetros acoplados, magnético y estructural. Se han obtenido las funciones termodinámicas y el efecto magnetocalórico, comparando con los resultados experimentales y obteniendo buena coincidencia.



## Capítulo 6

# Efecto magnetocalórico inverso

Los compuestos con una transición de primer orden de fase antiferromagnética a ferromagnética al aumentar la temperatura presentan efecto magnetocalórico inverso, por ejemplo las aleaciones Rh-Fe [11]. Al ser una transición magnética de orden-orden la entropía magnética es muy pequeña y el calor latente de la transición es debido al cambio de la estructura electrónica en la transición de fase, y del volumen de la celda de la red cristalina. Por tanto, el efecto magnetocalórico no depende linealmente del campo magnético como sucede en un ferromagnético, y el estudio de compuestos con este tipo transiciones de fase es interesante para refrigeración magnética.

En este capítulo se estudian compuestos que poseen una transición de fase antiferromagnética a ferromagnética o ferrimagnética, y que, por tanto, presentan efecto magnetocalórico inverso en diferentes regiones de temperatura.



Parte I

Efecto magnetocalórico en  
 $\text{Mn}_3\text{GaC}$



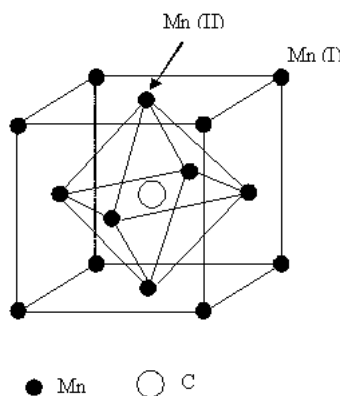


Figura 6.1: Estructura cristalina del compuesto  $Mn_4C$  no estable. Se consigue el compuesto estable sustituyendo los átomos Mn(I) por un metal divalente.

## 6.1. Introducción

Los compuestos  $Mn_3MC$ , con M un metal divalente, son derivados del compuesto origen  $Mn_4C$ , que no es estable, por la sustitución de 1/4 de los átomos de Mn por M.

La estructura cristalina de su homólogo  $Mn_4N$  es perovskita cúbica con el átomo de N en el centro del octaedro de átomos de Mn (figura 6.1). En la estructura podemos considerar dos átomos Mn diferentes, Mn(I) y Mn(II), que poseen diferentes simetrías de su entorno. En la celda elemental, los iones Mn(I) ocupan los vértices y los átomos Mn(II) están en el centro de las caras. Las distintas posiciones de los Mn implican además diferentes enlaces químicos; de manera que los Mn(II) estarían más fuertemente ligados que los Mn(I); de hecho es posible la sustitución de Mn(I) por un átomo metálico divalente.

El compuesto  $Mn_3GaC$  tiene una transición de fase de primer orden de antiferromagnético a ferromagnético a  $T_t = 165$  K, al aumentar su temperatura; y una segunda transición de segundo orden de ferromagnético a paramagnético a  $T_C = 248$  K. La transición de primer orden está acompañada de una gran discontinuidad en el parámetro de red  $a$  [25].

En este compuesto es muy importante la pureza, ya que pequeñas variaciones en su composición pueden modificar profundamente las propiedades termomagnéticas. En particular, el defecto en carbono,  $Mn_3GaC_{1-x}\square_x$ , en su composición produce la aparición de una nueva fase, I, entre las fases antiferromagnética y ferromagnética, descrita como ferromagnética ligeramente canteda; y también varían las temperaturas de transición, incluso llegando a

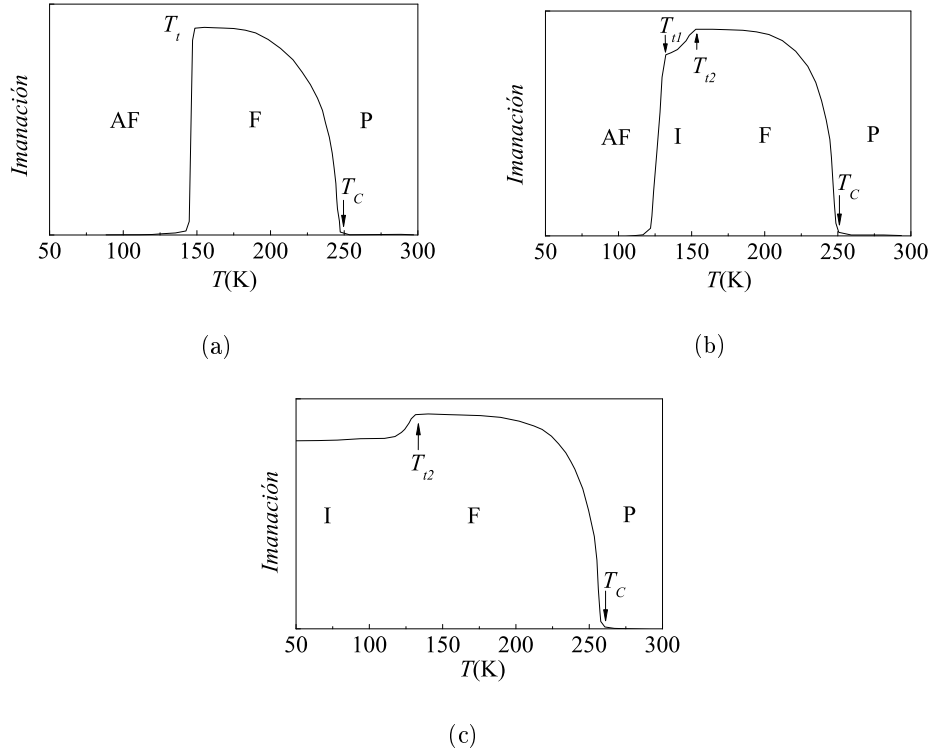


Figura 6.2: Curvas de imanación del  $\text{Mn}_3\text{GaC}_{1-x}\square_x$  con un defecto de carbono  $x$ : (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.03$  y (c)  $x = 0.05$ . Se observan las regiones de temperatura en función de  $x$  donde existe fase paramagnética (P), ferromagnética (F), ferromagnética intermedia (I) y antiferromagnética (AF).

desaparecer la fase antiferromagnética en la composición  $\text{Mn}_3\text{GaC}_{0.96}$  [78].

En la composición  $\text{Mn}_3\text{GaC}_{0.98}$ , se produce a la temperatura  $T_{t1}$  la transición de la fase antiferromagnética a la fase intermedia, I, y la transición a  $T_{t2}$  de la fase I a la fase ferromagnética. Entre las composiciones  $\text{Mn}_3\text{GaC}_{0.96}$  y  $\text{Mn}_3\text{GaC}_{0.90}$  solo permanece la fase I a baja temperatura, habiendo desaparecido la fase antiferromagnética. En la figura 6.2 se puede observar la variación de las temperaturas de transición y las fases magnéticas en las curvas de imanación para tres composiciones de la serie  $\text{Mn}_3\text{GaC}_{1-x}\square_x$ . En la serie de compuestos  $\text{Mn}_3\text{GaC}_{1-x}\square_x$ , cuando  $x$  aumenta, la temperatura de Curie aumenta y las temperaturas de transición  $T_{t1}$  y  $T_{t2}$  disminuyen como se observa en las figuras 6.3(a) y 6.3(b).

El diagrama de fases magnéticas determinado por Kamishima et al. [79] y [80] (figura 6.4), muestra que la aplicación de un campo magnético externo induce la transición de la fase antiferromagnética (AF) a la fase intermedia (I).

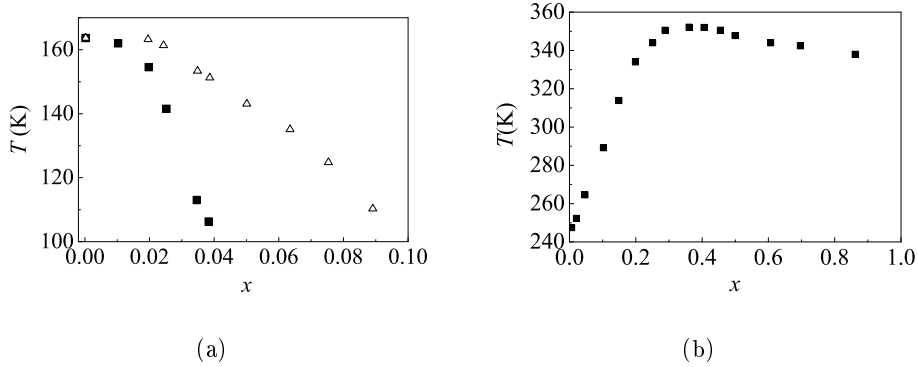


Figura 6.3: Temperaturas de transición: (a)  $T_{t_1}$  (cuadrados) y  $T_{t_2}$  (triángulos), y (b)  $T_C$ , en función del déficit de Carbono.

La región de temperatura en que existe la fase I a campo nulo es muy estrecha, y se agranda bajo la aplicación de un campo magnético. La temperatura de transición de la fase antiferromagnética a la fase intermedia varía mucho al aplicar el campo magnético, al contrario que la temperatura de transición de fase intermedia a ferromagnética. El campo umbral que induce la transición de fase antiferromagnética a intermedia disminuye al aumentar la temperatura desde 20 T por debajo de 20 K hasta 0 a  $T_t$ . La transición de fase intermedia a antiferromagnética ocurre a 14 T a baja temperatura.

La aplicación de presión hidrostática en el compuesto puro  $\text{Mn}_3\text{GaC}$  también produce una disminución de la temperatura  $T_t$ , y a partir de una presión de 3 kbar aparece una fase magnética intermedia (I). Para presiones mayores las temperaturas  $T_{t_1}$  y  $T_{t_2}$  disminuyen linealmente con la presión [81].

La sustitución parcial del Ga por Al, más pequeño, produce el mismo efecto que el déficit en carbono y la presión hidrostática [82]. Sin embargo, la sustitución de Ga por otro átomo mayor como Sn e In aumenta la temperatura de transición  $T_t$  [82]. Del mismo modo que la sustitución parcial de C por N,  $\text{Mn}_3\text{GaC}_{1-x}\text{N}_x$ , también aumenta la temperatura de transición  $T_t$  [78].

La transición de fase antiferromagnética a intermedia es muy interesante de cara a la refrigeración magnética, ya que puede ser inducida por un campo magnético no muy alto justo por debajo de  $T_t$ . El cambio de entropía magnética es muy pequeño por tratarse de una transición de fase orden-orden, y el cambio de entropía es debido a la diferente estructura electrónica de las fases antiferromagnética, intermedia y ferromagnética [24]. Por tanto, se espera que la variación de entropía en la transición no dependa mucho del campo magnético aplicado una vez inducida la transición. Además, por tratarse de

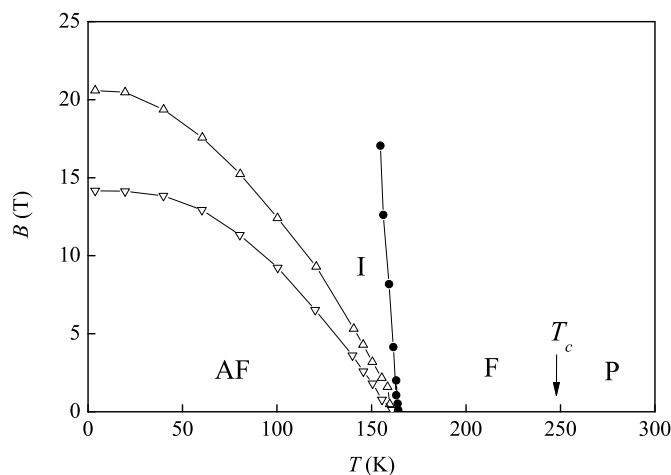


Figura 6.4: Diagrama de fases magnéticas del  $\text{Mn}_3\text{GaC}$ : línea de transición de fase antiferromagnética a intermedia (triángulos), línea de transición de fase intermedia a antiferromagnética (triángulos invertidos) y línea de transición de fase intermedia a ferromagnética (círculos)

una transición de fase antiferromagnética a ferromagnética, y ser la fase ferromagnética estable a más alta temperatura y tener mayor entropía tenemos un efecto magnetocalórico inverso,  $\Delta T_S < 0$  y  $\Delta S_T > 0$ .

La variación isoterma de entropía fue obtenida por Tohei et al. [83] a partir de datos de imanación con la relación de Maxwell, presentando un valor negativo  $\Delta S_T/R \cong -0.44$ .  $\Delta T_S$  obtenido de la función de entropía a 0 T y de los datos de  $\Delta S_T$  tomaba un valor de 5 K entre 150 y 165 K para un valor del campo magnético aplicado de 5 T.

## 6.2. Resultados experimentales

La muestra de  $\text{Mn}_3\text{GaC}$  fue preparada por reacción de los elementos puros en polvo como se describe en [83]. En el análisis del diagrama de difracción de rayos X en polvo se observó que la muestra contenía una pequeña cantidad de grafito, y que la fase principal tiene estructura de perovskita cúbica con parámetro de red a temperatura ambiente  $a = 3.8936(2)$  Å, mientras que en [78] para el compuesto sin déficit de carbono se obtenía un valor  $a = 3.896$  Å. Además, en la muestra de  $\text{Mn}_3\text{GaC}$  estudiada por García et al. [24], el valor del parámetro de red a temperatura ambiente era  $a = 3.8960(5)$  Å. Para determinar



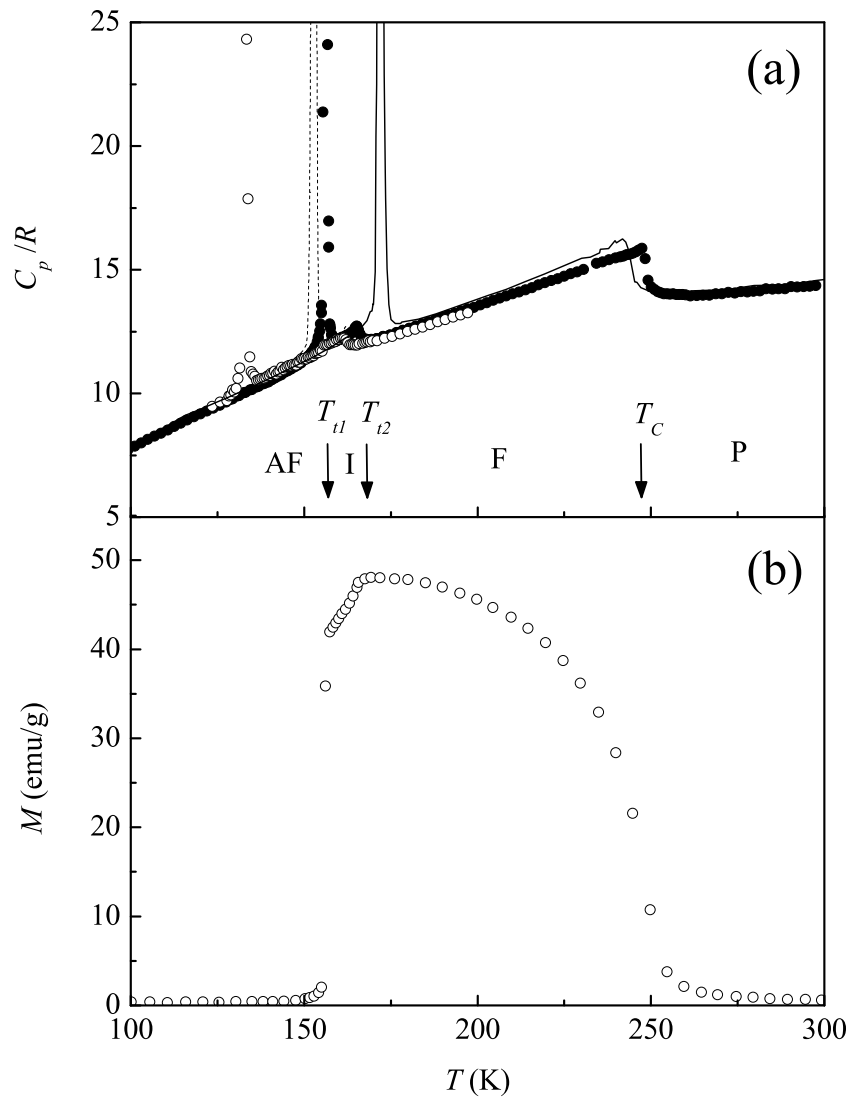


Figura 6.5: (a) Medidas de  $C_p$  sin campo magnético (círculos llenos), a  $B = 5$  T (círculos vacíos), termograma de enfriamiento a  $0$  T (línea discontinua) y datos de [24] a  $0$  T (línea continua). (b) Medida de la imanación en función de la temperatura en un campo magnético de  $0.1$  T

con precisión el parámetro de red se hizo una calibración con silicio (estructura diamante) con  $a = 5.43065(8)$  [84].

Las medidas de imanación frente a temperatura para un campo magnético de 0.1 T, muestran claramente la existencia de las fases antiferromagnética, intermedia, ferromagnética y paramagnética (figura 6.5 (b)), que pone de manifiesto, de acuerdo con la figura 6.2, [78] y el análisis de rayos X, que en nuestra muestra existe un déficit de carbono.

La capacidad calorífica a 0 T entre 95 y 300 K, y a 5 T entre 120 y 200 K, se han medido por el método de pulso de calor en el calorímetro adiabático. En la figura 6.5 se observan las medidas experimentales realizadas en el calorímetro adiabático junto con las realizadas por García et al. [24] en un compuesto sin déficit de carbono.

La capacidad calorífica sin campo magnético muestra tres transiciones, a  $T_{t1} = 155.5(1)$  K la transición de fase antiferromagnética (AF) - intermedia (I); a  $T_{t2} = 165.2(5)$  K de fase intermedia (I) a ferromagnética (F); y a  $T_c = 248(5)$  K la transición a fase paramagnética. La transición antiferromagnética-intermedia es de primer orden y muestra una histéresis de 3 K como se observó en el termograma de enfriamiento. Las dos últimas transiciones no muestran histéresis térmica y tienen la forma típica lambda de transiciones de segundo orden. El salto de entalpía en la anomalía a  $T_{t1}$  fue medida experimentalmente, obteniéndose  $\Delta H/R = 56(1)$  K, y la entropía es  $\Delta S/R = 0.36(1)$ . El salto de entropía de las dos anomalías a  $T_{t1}$  y  $T_{t2}$  juntas, correspondientes a los cambios de fase AF-I-F, es  $\Delta S/R = 0.43(1)$ . Mientras que en la muestra medida por García et al. [24] es  $\Delta S/R = 0.50(1)$ .

La contribución de los electrones de conducción a la capacidad calorífica es  $\frac{2}{3}\pi^2 k_B^2 D(\varepsilon_F)T = \gamma T$ , donde  $D(\varepsilon_F)$  es la densidad de estados en el nivel de Fermi. De la capacidad calorífica experimental en [24] se obtuvo que el coeficiente electrónico es dos veces mayor en las fases ferromagnética y paramagnética que en la fase antiferromagnética. Por tanto, la entropía anómala de la transición es principalmente debida a la diferente estructura electrónica en ambas fases,  $\Delta S = (\gamma_F - \gamma_{AF})T_t$ , siendo  $T_t$  la temperatura de transición de fase antiferromagnética-ferromagnética, cuando no hay fase intermedia [24]. Las contribuciones magnética y de la red son muy pequeñas y negativas,  $0.2R$  y  $0.04R$  respectivamente, como corresponde a la contracción de volumen que experimenta [78].

La capacidad calorífica a 5 T (figura 6.5(a)), presenta una transición de fase AF-I a  $T_{t1} = 132.5(5)$  K, de primer orden; y a  $T_{t2} = 161(5)$  K la transición de fase intermedia a ferromagnética.

En la capacidad calorífica experimental se observa claramente la existencia

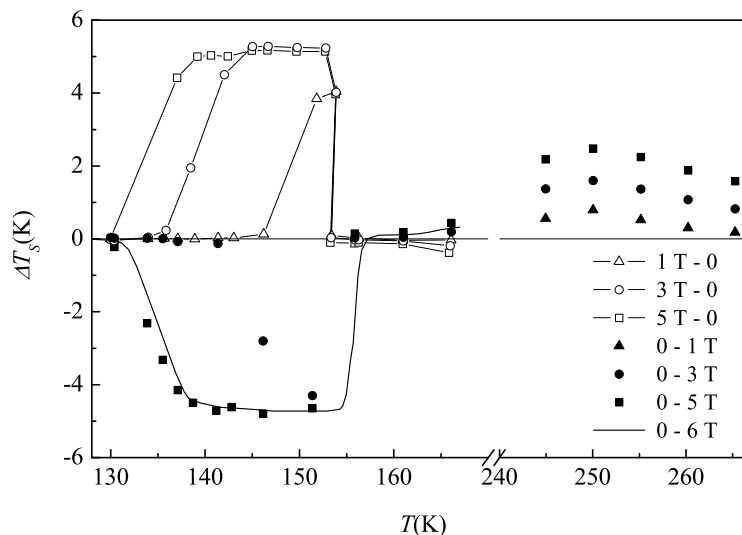


Figura 6.6: Variación adiabática del  $Mn_3GaC$  medida en el calorímetro adiabático: medida directa (símbolos) y obtenida de  $C_p$  (línea continua)

de la fase intermedia, debida al déficit de carbono. Al aplicar campo magnético, la fase intermedia se extiende a un rango mayor de temperatura; disminuyendo  $T_{t1}$  más que  $T_{t2}$ .

Se ha medido directamente la variación adiabática de temperatura,  $\Delta T_S$  en procesos de imanación-desimanación. Las medidas realizadas en torno a las transiciones AF-I-F se hicieron aumentando el campo magnético de 0 a 3 T y 5 T, y disminuyendo el campo de 5 T, 3 T y 1 T a 0. En la transición F-P se realizaron las medidas de  $\Delta T_S$ , aplicando un campo magnético de 0 a 1 T, 3 T y 5 T.  $\Delta T_S$  de la muestra descontada la entropía ganada por el portamuestras y corregido el efecto magnetorresistivo del termómetro de medida se ha representado en la figura 6.6.

Para toda variación de campo magnético hay una región de temperatura de valor aproximadamente constante,  $|\Delta T_S| = 5$  K, e independiente del incremento del campo magnético y la temperatura inicial, siendo  $\Delta T_S$  muy pequeño fuera de esa región. A temperatura inferior a  $T_{t1}$  hay un valor umbral de campo magnético,  $B_t(T)$ , que produce la transición AF-I.  $B_t(T)$  aumenta al disminuir la temperatura y presenta histéresis, siendo mayor para variaciones de campo positivas. En la transición de fase ferromagnética-paramagnética, al tratarse de una transición magnética orden-desorden, el efecto magnetocalórico sí depende del valor del campo magnético aplicado, aumentando su valor cuando

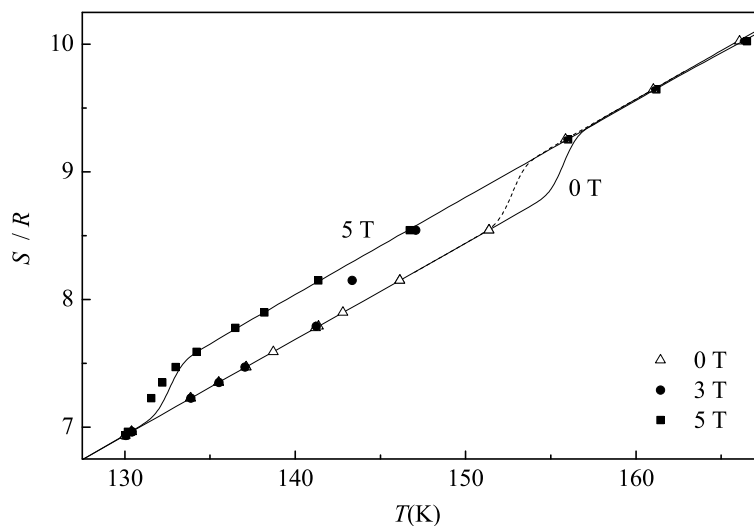


Figura 6.7: Funciones de entropía del  $\text{Mn}_3\text{GaC}$  a 0 y 5 T (líneas continuas) y a 0 T en enfriamiento (línea discontinua). Los puntos experimentales de  $\Delta T_S$  se han representado con símbolos.

la variación del campo es mayor.

La entropía se ha obtenido por integración de  $C_{p,B}$ . Sin campo magnético se ha obtenido de los datos experimentales medidos en este trabajo entre 95 y 300 K, y a  $T < 95$  K se han empleado los datos de [24]. En la transición de primer orden, al ser el pico muy agudo y no tener datos del termograma de calentamiento, debido a la gran dinámica de la transición, se ha ajustado el pico a una función gaussiana, ajustando su área con la medida experimental de entalpía global de la transición. Para deducir la entropía a campo de 5 T, se ha integrado la  $C_{p,B}$  experimental, y al no disponer de datos desde baja temperatura a 5 T se ha ajustado en el primer punto experimental de  $\Delta T_S$  donde es prácticamente nulo haciendo  $T(S)_{B=5T} = T(S)_{B=0} + \Delta T_S$ . Las curvas de entropía en función de la temperatura se muestran en la figura 6.7, en donde se han representado también los datos experimentales de  $\Delta T_S$ , en las medidas realizadas en aplicación de campo magnético de 0 a 3 T y 5 T.

Ambos parámetros magnetocalóricos,  $\Delta T_S$  y  $\Delta S_T$ , se han obtenido de las curvas de entropía a 0 T y 5 T (figuras 6.6 y 6.8). La variación isoterma de entropía se ha obtenido también a partir de la curva de entropía a 0 T y los datos directos de  $\Delta T_S$  (Figura 6.8).

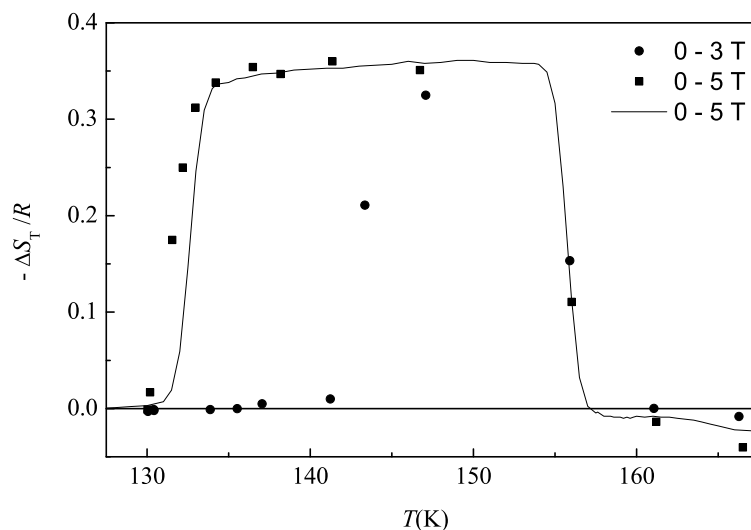


Figura 6.8: Variación isoterma de entropía del  $\text{Mn}_3\text{GaC}$  calculada de los datos de  $C_{p,B}$  (líneas) y de la medida directa de  $\Delta T_S$  (símbolos).

### 6.3. Conclusiones

- La familia  $\text{Mn}_3\text{GaC}_{1-x}\square_x$  es muy sensible al déficit de Carbono. La temperatura de transición  $T_{t_1}$  deducida de la medida experimental de  $C_p$  a 0 T y los resultados de [78] nos permiten deducir que en nuestra muestra  $x = 0.02$ .
- El efecto magnetocalórico para  $T < T_{t_1}$ , hemos visto que es independiente del campo en una región de temperatura, de acuerdo con el hecho de que  $\Delta S$  proviene de la diferente densidad de estados electrónicos en el nivel de Fermi. Al contrario de lo que sucede en  $T_C$  donde el efecto magnetocalórico depende del campo magnético aplicado y de la temperatura inicial.
- La forma cuadrada del efecto magnetocalórico hace que sea un compuesto muy interesante para aplicaciones tecnológicas ya que el producto  $\Delta S \cdot \Delta T = 64 \text{ J/kg}$  es obtenido con un moderado valor de campo magnético, en un amplio rango de temperaturas por debajo de  $T_{t_1} = 155.5 \text{ K}$ . El efecto magnetocalórico permanece constante e independiente del campo en una región de temperatura, y el campo magnético sólo ensancha esta región.

- Los valores obtenidos de los parámetros magnetocalóricos coinciden con los obtenidos de medidas de imanación por Tohei et al. [83].
- La sustitución de Ga por otro átomo mayor como Sn e In aumenta la temperatura de transición  $T_t$  [82] lo que permite modificar  $T_t$  y adaptarla al rango de temperatura deseado, de manera que aumenta su potencial de aplicación.

Parte II

Serie  $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Sb}$





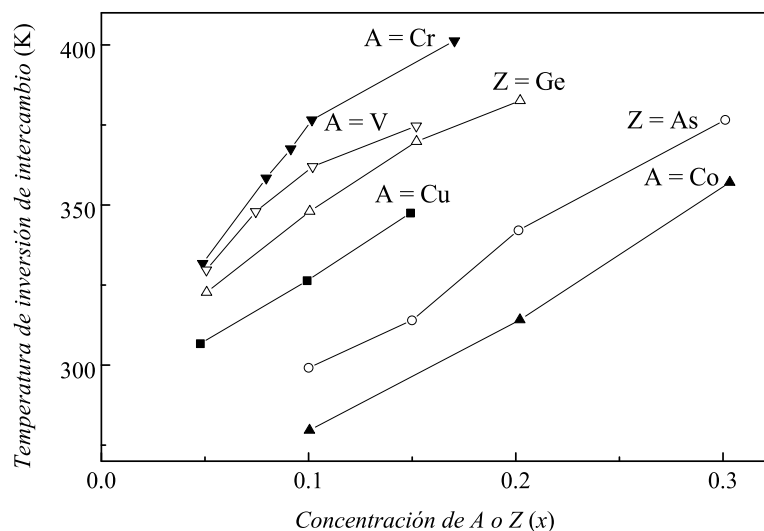


Figura 6.9: Temperaturas de transición de ferrimagnético a antiferromagnético de los compuestos  $Mn_{2-x}M_xSb$  y  $Mn_2Z_xSb_{1-x}$ .

## 6.4. Introducción

El compuesto  $Mn_2Sb$  con estructura tetragonal del tipo  $Cu_2Sb$  (grupo espacial  $P4/nmm$ ) es ferrimagnético con temperatura de Néel  $T_N = 550$  K. Los compuestos con átomos de Mn sustituidos por Cr, Cu, Zn, Co y V, o con átomos de Sb sustituidos por átomos de As o Ge, muestran una transición de fase de primer orden de estado ferrimagnético a antiferromagnético cuando disminuye la temperatura [26]. La temperatura de transición de inversión de intercambio depende de cual es el elemento que sustituye parcialmente al manganeso y de la concentración en la que lo sustituye (figura 6.9).

La estructura ferrimagnética tipo  $Mn_2Sb$  (figura 6.10) está formada por dos subredes Mn(I) y Mn(II) antiparalelas, correspondientes a dos posiciones cristalográficas diferentes de los átomos de manganeso, Mn(I) y Mn(II). Los átomos Mn(I) ocupan la posición  $2a$  (0 0 0) y  $(1/2 \ 1/2 \ 0)$  mientras que los átomos Mn(II), cuyos spines están orientados en dirección opuesta a los de Mn(I), ocupan las posiciones  $2c$  (0 1/2 U) y  $(1/2 \ 0 \ U)$ . Los átomos de antimonio ocupan también posiciones  $2c$  pero con parámetro V. Se ha deducido que los electrones 3d de los átomos Mn(I) tienen más carácter metálico que los átomos Mn(II), debido al menor momento de Mn(I) comparado con Mn(II). En la estructura ferromagnética y antiferromagnética la orientación de los spines es

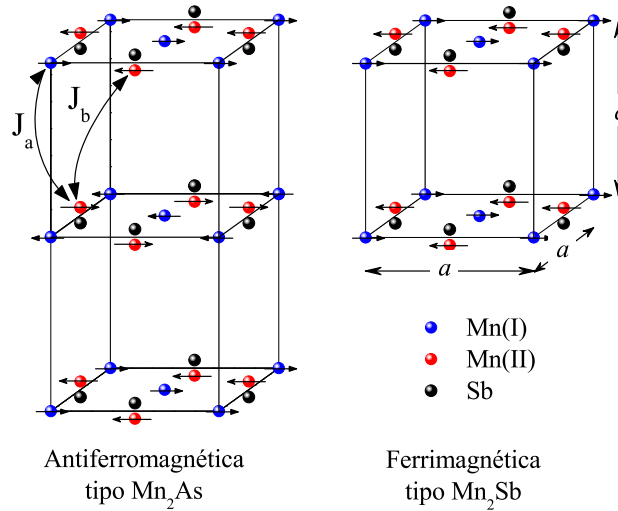


Figura 6.10: Estructuras cristalina tipo  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  con orden ferrimagnético tipo  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  y antiferromagnético tipo  $\text{Mn}_2\text{As}$ .

perpendicular al eje tetragonal.

En la serie de compuestos  $\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{Sb}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Cu}, \text{V}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Fe}$ ), el metal de transición que sustituye al Mn contrae la estructura disminuyendo el eje  $c$  por lo que se produce la inversión de intercambio, excepto para el aumento en la concentración de Ti (figura 6.11) en que el eje  $c$  aumenta. La estructura cristalográfica tetragonal tipo  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  no cambia en la transición de inversión de intercambio, siendo la misma en los estados ferrimagnético y antiferromagnético. El cambio en la estructura magnética está acompañado de un cambio de primer orden en el volumen de la celda unidad.

El metal de transición sustituye al Mn ocupando los sitios Mn(I) como revelan estudios realizados cuando se sustituye por Fe o Cr en [86, 87], o Co en [88]. En los compuestos con Ti el eje  $c$  aumenta con el aumento de la concentración  $x$  de Ti, lo que sugiere que los átomos de Ti ocupan los sitios de Mn(II)

Al disminuir la temperatura el eje  $c$  se contrae hasta alcanzar un valor crítico para el que tiene lugar la transición de inversión de intercambio. El valor crítico del eje  $c$  depende de la concentración del elemento M excepto cuando éste es Cr, para el cual la transición tiene lugar para un valor crítico de  $c$  independiente de la concentración [89].

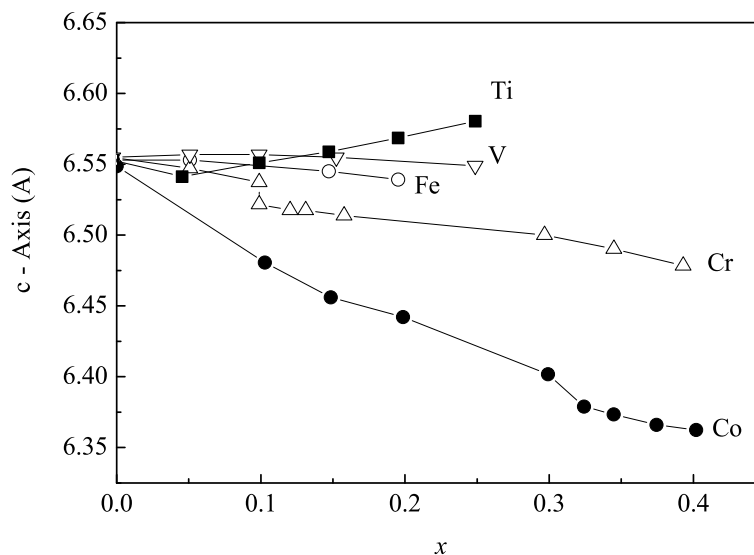


Figura 6.11: Variación del eje  $c$  con la concentración  $x$  del elemento que sustituye al manganeso [85]: Co, Cr, Fe, V y Ti.

El diagrama de fases magnéticas en función de la concentración  $x$  fue determinado por Kanomata et al. [85] cuando el metal que sustituye al Mn es Ti, V, Cr, Fe o Co.

El mecanismo de la transición de inversión de intercambio en los compuestos  $Mn_2Sb$  con sustitución parcial de manganeso por un metal de transición, se explicó con el modelo de Kittel de inversión de intercambio [90]. Según este modelo, la integral de interacción de intercambio entre los electrones localizados de los átomos Mn cambia su signo cuando la distancia interatómica alcanza un valor crítico. Según la teoría de campo molecular, la estabilidad de las fases ferrimagnética y antiferromagnética puede ser expresada por:

$$J_b \langle S_{II} \rangle \gtrless 3J_a \langle S_I \rangle \quad (6.1)$$

donde  $\langle S_I \rangle$  y  $\langle S_{II} \rangle$  son el valor medio del spin de los átomos en los sitios I y II respectivamente,  $J_a$  es la constante de interacción entre sitios I-II, y  $J_b$  es la constante de interacción entre sitios II-II (figura 6.10). La fase ferrimagnética es más estable que la fase antiferromagnética si  $J_b \langle S_{II} \rangle > 3J_a \langle S_I \rangle$ , y si es más estable la fase antiferromagnética se tiene la desigualdad en sentido contrario  $J_b \langle S_{II} \rangle < 3J_a \langle S_I \rangle$ .

Estudios de la capacidad calorífica y cálculos de la estructura de bandas

han revelado que el origen de la transición de fase de inversión de intercambio se encuentra en la diferente densidad de estados electrónicos en el nivel de Fermi en ambas fases magnéticas. El origen electrónico de la transición de inversión de intercambio se confirmó en el compuesto  $\text{Mn}_{1.82}\text{Co}_{0.18}\text{Sb}$  por medidas de capacidad calorífica en la fase antiferromagnética y ferrimagnética [91]. El coeficiente electrónico es mayor en la fase ferrimagnética (FI) que en la antiferromagnética, siendo  $\Delta\gamma = \gamma_{FI} - \gamma_{AF} = 11 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^2$ . Además la transición de fase antiferromagnética a ferrimagnética está acompañada por una abrupta disminución de la resistividad eléctrica de acuerdo con el aumento en la densidad de estados electrónicos cerca del nivel de Fermi [92].

La serie con sustitución de Cr,  $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ , ha sido estudiada por difracción de neutrones [93] y difracción de rayos X, se realizó su caracterización magnética [89, 94], y su capacidad calorífica a varios campos magnéticos fue medida por Engelhardt et al. en [27]. El mecanismo de la transición de inversión de intercambio ha sido estudiado en esta serie por Kittel [90] y Jarrett [95]. Además se han estudiado sus propiedades eléctricas y magnéticas, así como su estructura electrónica que es la responsable de la transición de inversión de intercambio [92].

En los compuestos con sustitución de átomos de Mn por átomos de Co,  $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Sb}$ , la transición de estado ferrimagnético a antiferromagnético se produce para las composiciones  $0.1 \leq x \leq 0.35$  como se observa en el diagrama de fases de [85]. Las estructuras antiferromagnética y ferrimagnética fueron determinadas por difracción de neutrones en la composición  $\text{Mn}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{Sb}$  por Ohashi et al. [88]. La variación de la temperatura de la transición de inversión de intercambio con la presión hidrostática así como la transición de reorientación de spin en las concentraciones  $0 < x < 0.2$  ha sido estudiada por Kanomata et al. [96, 97] y por Suzuki et al. [98]. A temperatura inferior a la temperatura de transición de inversión de intercambio,  $T_t$ , el campo magnético induce la transición de fase antiferromagnética a ferrimagnética. Más recientemente Bartashevich et al. [99] han estudiado el efecto de altos campos magnéticos y altas presiones para diferentes concentraciones  $0 < x < 0.35$  realizando medidas de imanación. Determinaron el diagrama de fases magnéticas de campo magnético en función de la temperatura y la variación del coeficiente electrónico, responsable de la transición de inversión de intercambio.

## 6.5. Resultados experimentales

La síntesis del compuesto se realizó por reacción de estado sólido de los elementos. Los elementos constituyentes, Mn, Co y Sb, en polvo fueron mezclados en la proporción estequiométrica  $\text{Mn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{Sb}$ . La mezcla se introdujo en un

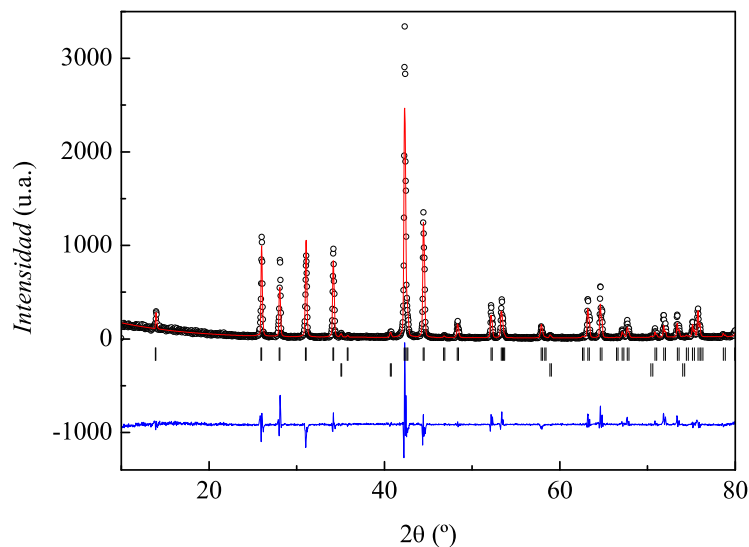


Figura 6.12: Espectro de difracción de rayos X en polvo a temperatura ambiente del compuesto  $Mn_{2-x}Co_xSb$  con  $x = 0.3$  en la preparación: puntos experimentales en círculos, curva de ajuste por el método Rietveld en línea continua negra, diferencia entre los puntos experimentales y curva de ajuste en línea continua azul y reflexiones de Bragg en líneas verticales de la fase principal (arriba) y de la impureza de MnO (debajo).

tubo de sílice cerrado herméticamente a vacío para evitar la oxidación de la muestra. Un primer tratamiento térmico a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  durante 5 horas y a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  durante 5 días, se realizó con la finalidad de evitar regiones donde aparezca fase líquida. Después se molió la mezcla y se realizó un segundo tratamiento térmico a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 día y a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durante 5 días.

El análisis de la difracción de rayos X en polvo a temperatura ambiente permitió determinar las fases cristalográficas presentes en la muestra (figura 6.12). La fase principal, 97.12 %, corresponde a la composición  $MnSb$ , estructura tetragonal tipo  $Cu_2Sb$ , y se observó una fase secundaria de óxido de manganeso MnO (2.88 %). Los parámetros de celda unidad obtenidos del análisis son:  $a = 4.0797(3)\text{ \AA}$ ,  $c = 6.3733(3)\text{ \AA}$ .

En difracción de Rayos X no podemos diferenciar entre los átomos de manganeso y cobalto, por tanto no podemos obtener directamente la concentración  $x$  de cobalto presente en la muestra sintetizada,  $Mn_{2-x}Co_xSb$ .

Una primera determinación de la concentración  $x$  se hizo a partir del valor del parámetro  $c$  de la celda unidad, calculado por el refinamiento del espectro

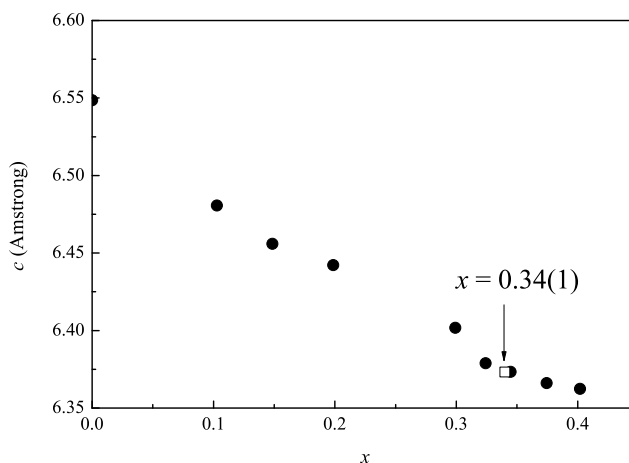


Figura 6.13: Eje  $c$  en función de la composición  $x$  a temperatura ambiente de la familia de compuestos  $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Sb}$ : datos de [85] en círculos y composición del compuesto sintetizado (cuadrado).

de difracción de rayos X. A partir de los datos del eje  $c$  en función de la concentración  $x$  a temperatura ambiente de [85] (figura 6.11), se realizó una interpolación lineal para el intervalo de valores  $0.3 < x \leq 0.4$  y se obtuvo para el valor de  $c$  determinado del refinamiento de la difracción de rayos X a temperatura ambiente la composición  $x = 0.34(1)$  (figura 6.13).

El compuesto se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para determinar su composición. La composición de la fase principal se obtuvo por el análisis de la energía de los rayos X dispersados. En la figura 6.14 se muestra una de las imágenes creadas por electrones retrodispersados, donde se observa la fase principal (zonas 4, 5 y 6) cuya composición determinada del microanálisis es  $\text{Mn}_{1.66(1)}\text{Co}_{0.32(1)}\text{Sb}$ . El análisis de la morfología de la fase gris (zonas 1, 2 y 3) mediante electrones secundarios reveló que no se podía considerar que fuese otra fase presente en el compuesto, ya que no se encontraba en la superficie sobre la que incidían los electrones, sino que se encontraba embutida en la resina empleada en la preparación para ser analizada por SEM.

A partir del análisis de la difracción de rayos X y los resultados de la microscopía electrónica de barrido el compuesto sintetizado tiene la composición  $\text{Mn}_{1.66(1)}\text{Co}_{0.34(2)}\text{Sb}$ .

La imanación en función de la temperatura en un campo magnético constante de 0.2 T se midió en un equipo MPMS-xl (sección 2.3). Las dos medidas realizadas (figura 6.15) muestran que al aumentar la temperatura la transición

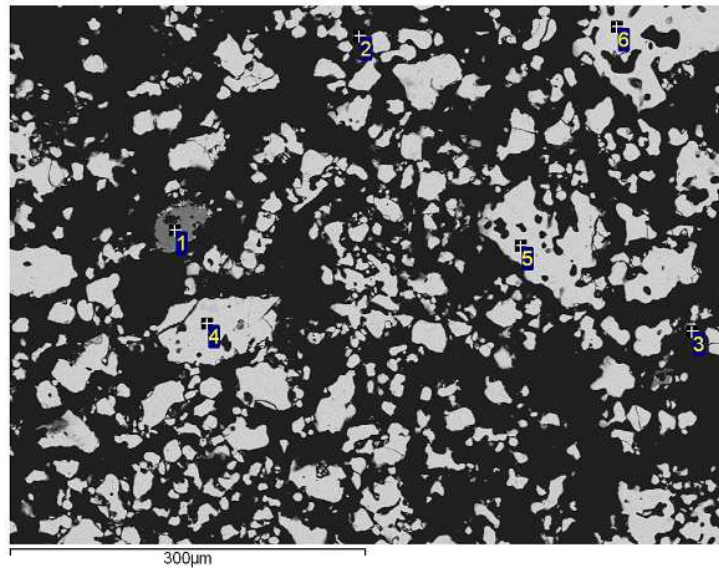


Figura 6.14: Imagen del SEM del compuesto  $Mn_{1.66}Co_{0.32}Sb$ . Los números señalan las zonas donde se hizo microanálisis

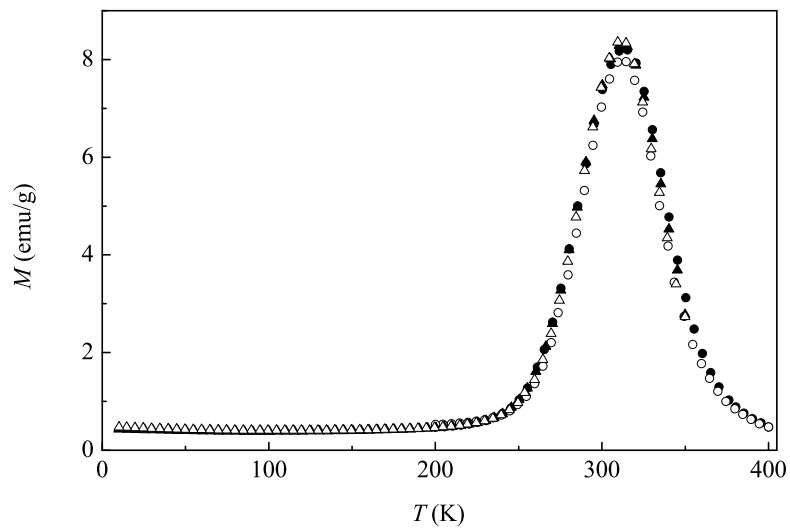


Figura 6.15: Imanación del  $Mn_{1.66}Co_{0.34}Sb$  en función de la temperatura en un campo magnético constante de 0.2 T: primera medida (triángulos) entre 10 y 350 K y segunda medida entre 200 y 400 K (círculos). Se midió aumentando (símbolos llenos) y disminuyendo (símbolos vacíos) la temperatura.

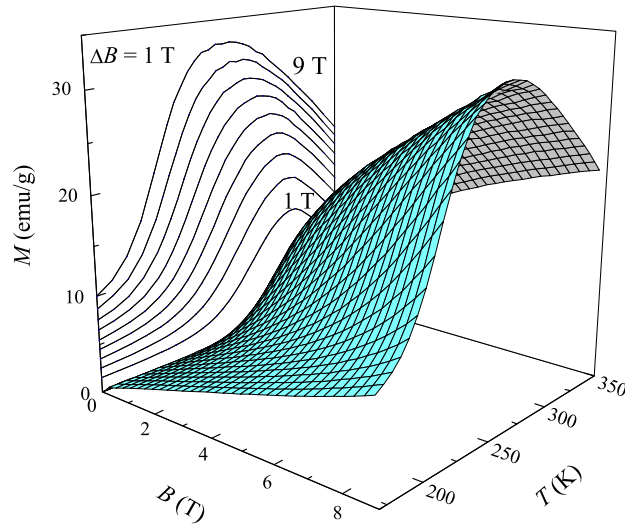


Figura 6.16: Superficies de imanación del  $\text{Mn}_{1.66}\text{Co}_{0.34}\text{Sb}$  en función de la temperatura y el campo magnético aplicado. En el plano imanación-temperatura se ha representado la proyección a campo magnético constante de 1 a 9 T cada 1 T.

de fase antiferromagnética a ferrimagnética de manera suave entre 250 y 300 K, y a paramagnética también de manera suave entre 315 y 400 K. Las medidas se realizaron aumentando y disminuyendo la temperatura sin observarse histéresis térmica en ninguna de las dos transiciones de fase.

Las medidas de imanación a temperatura constante en función del campo magnético se realizaron en un equipo PPMS (sección 2.3) entre 170 y 350 K hasta un campo máximo de 9 T en incrementos de 0.25 T. En la figura 6.16 se ha representado una vista tridimensional de la imanación en función de la temperatura y el campo magnético aplicado. Las medidas se realizaron aumentando y disminuyendo el campo magnético sin observarse histéresis. En las isotermas de imanación aumentando el campo magnético (figura 6.17) se observa la dependencia con el campo magnético del estado antiferromagnético a temperaturas inferiores a 200 K. Al aumentar la temperatura la imanación aumenta más con el campo magnético pero no se llega a alcanzar el valor de saturación con el máximo valor de campo magnético aplicado, y aproximadamente a 295 K se observa el estado ferrimagnético, que al ir aumentando la temperatura va disminuyendo su valor de saturación.

La imanación en función de la temperatura a campo magnético constante se ha obtenido de los datos experimentales  $M(T, B)$  (figura 6.18). El campo



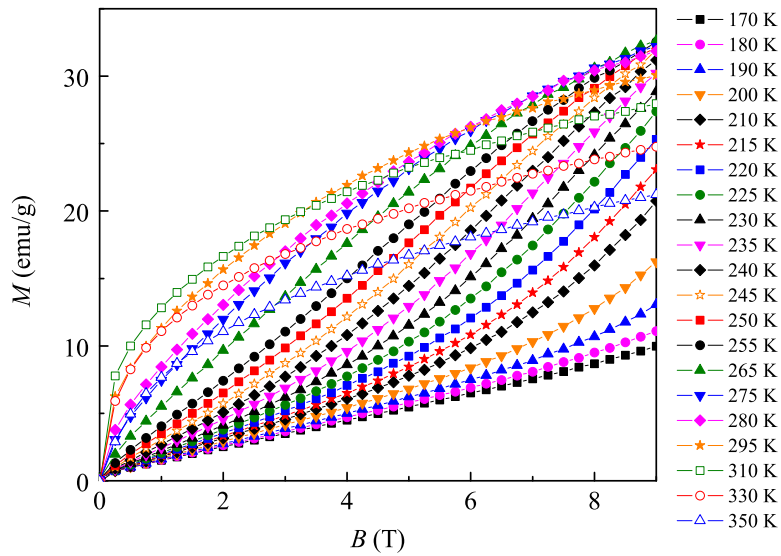


Figura 6.17: Datos experimentales de imanación en función del campo magnético a temperatura constante del  $Mn_{1.66}Co_{0.34}Sb$

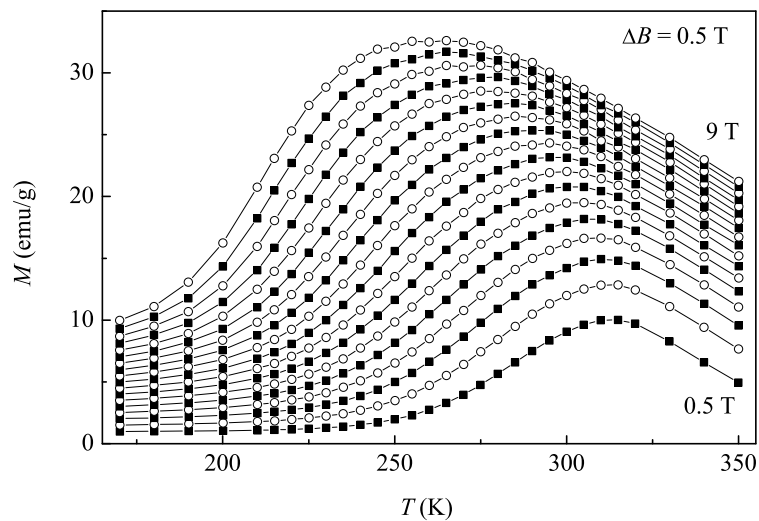


Figura 6.18: Curvas de imanación del  $Mn_{1.66}Co_{0.34}Sb$  a campo constante en función de la temperatura obtenidas de los datos experimentales de  $M(T, B)$ .

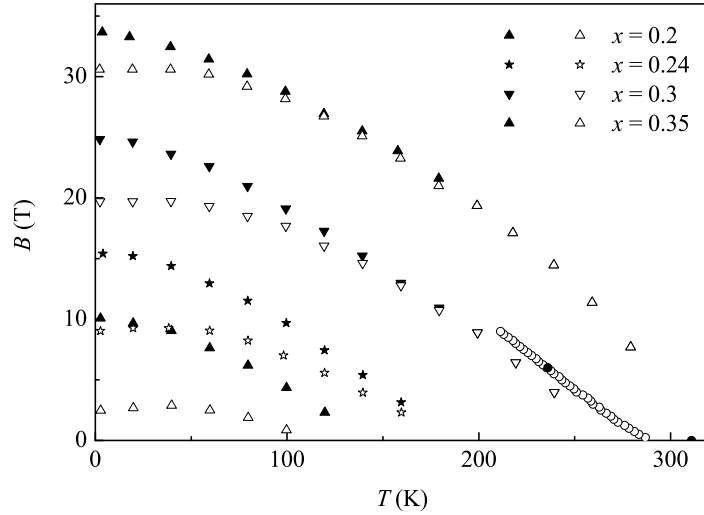


Figura 6.19: Diagrama de fases magnéticas de la serie  $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sb}$ : temperaturas de transición a cada campo magnético han sido obtenidas de las curvas de imanación en función de la temperatura (círculos vacíos) y del máximo de las anomalías de capacidad calorífica a 0 y 6 T (círculos llenos). Los datos para  $x = 0.2, 0.24, 0.3$  y  $0.35$  son de [99] para la transición de fase antiferromagnética a ferrimagnética (símbolos llenos) y la inversa (símbolos vacíos).

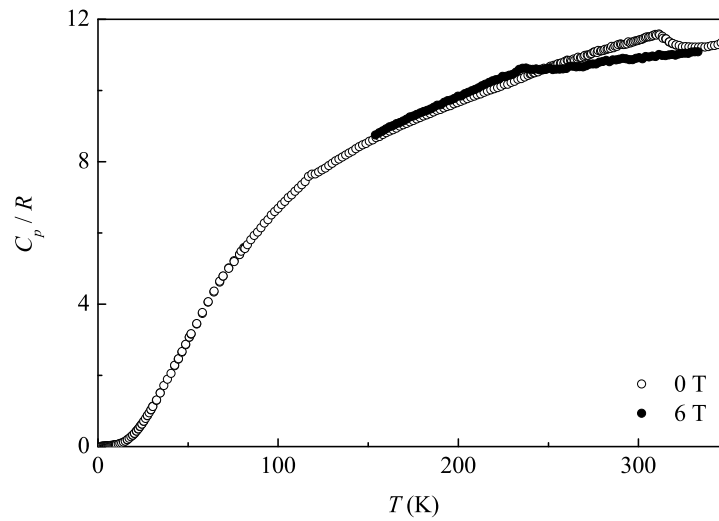


Figura 6.20: Capacidad calorífica por el método de pulso de calor del  $\text{Mn}_{1.66}\text{Co}_{0.34}\text{Sb}$ .

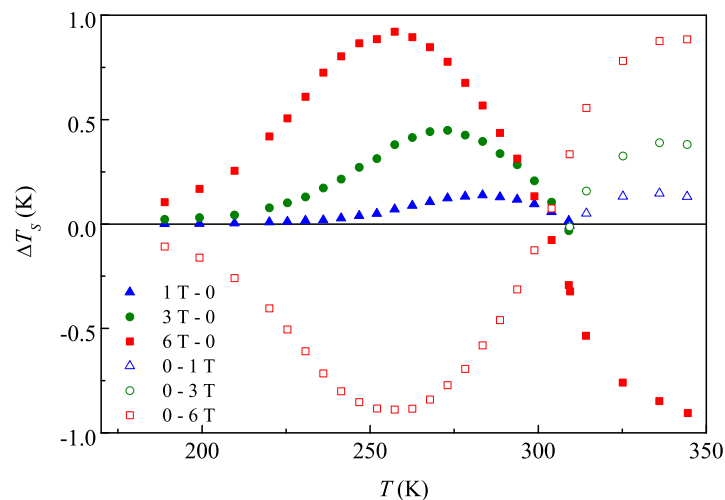


Figura 6.21: Determinación directa de la variación adiabática de temperatura del  $Mn_{1.66}Co_{0.34}Sb$ .

magnético induce la transición a fase ferrimagnética, desplazando la temperatura de transición hacia temperaturas más bajas, además de aumentar la región de temperatura en donde existe la fase ferrimagnética. La transición de fase ferrimagnética a paramagnética es desplazada por el campo magnético a temperatura más alta, y además suaviza ambas transiciones de fase. Se ha obtenido la temperatura de transición de cada curva de imanación a campo magnético constante como la temperatura en que la derivada de la imanación respecto de la temperatura es máxima. El resultado se ha representado junto al diagrama de fases magnéticas obtenida en [99] para otras concentraciones de Co (figura 6.19).

La capacidad calorífica sin campo magnético se midió por el método de pulso de calor entre 79 y 350 K, y por calorimetría de relajación entre 2 y 82 K. Se observa una anomalía a 311(1) K de la transición de fase antiferromagnética a ferrimagnética. Entre 335 y 350 K se observa un aumento en la capacidad calorífica que parece ser el inicio de la transición de fase ferrimagnética a paramagnética. A 117 K se observa una anomalía que es debido a la transición de fase antiferromagnética de la impureza de MnO. La capacidad calorífica a 6 T se midió por el método de pulso de calor entre 150 y 335 K, donde se observa que la temperatura de transición se ha desplazado hacia más baja temperatura, aproximadamente a 236 K, y ha sido redondeada por el campo magnético.

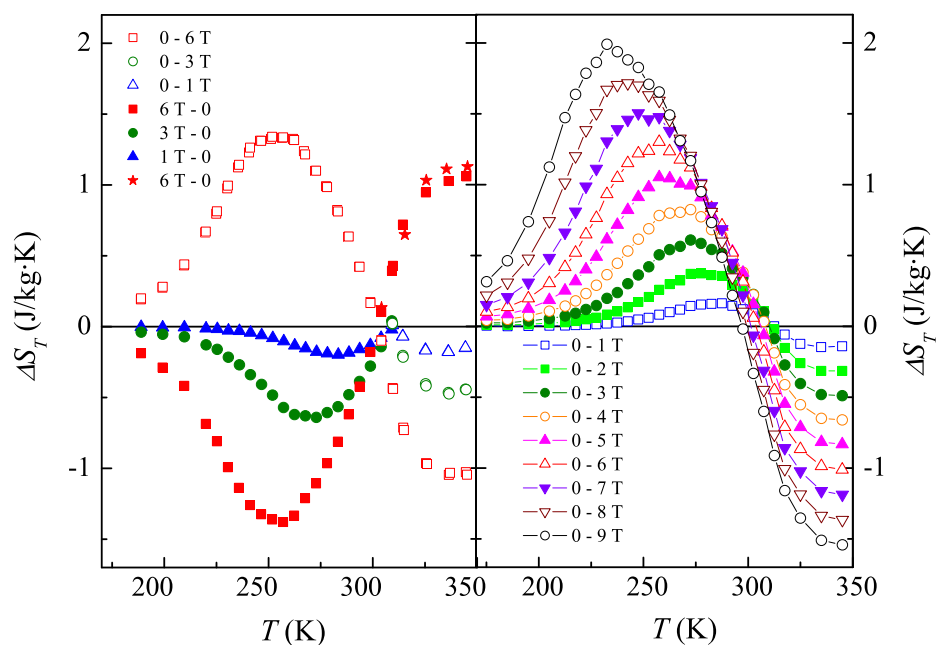


Figura 6.22: Variación isoterma de entropía del  $\text{Mn}_{1.66}\text{Co}_{0.34}\text{Sb}$ : medida directamente (estrellas en la gráfica de la izquierda), obtenido de los datos directos de  $\Delta T_S$  y  $S$  a 0 T (símbolos llenos en la gráfica de la izquierda) y a partir de  $M(T, B)$  con la relación de Maxwell (ecuación 1.24) (gráfica de la derecha)

A temperaturas inferiores a la de la transición de inversión de intercambio, al aumentar el campo magnético la temperatura disminuye ya que se induce la transición de fase antiferromagnética a ferrimagnética. Por tanto, la variación adiabática de temperatura se midió directamente disminuyendo el campo magnético desde 6 T hasta 0 (6 T - 3 T - 1 T - 0) entre 188 y 300 K, en donde tiene lugar la transición de fase antiferromagnética a ferrimagnética y  $\Delta T_S > 0$ . En la medida de 0 a 6 T la temperatura de la muestra recuperaba su valor inicial a 6 T y sin pérdida del control adiabático por lo que se pudo obtener la variación adiabática en este incremento de campo,  $\Delta T_S < 0$ . En la región de temperatura donde tiene lugar la transición de fase ferrimagnética a paramagnética, entre 300 y 350 K, se ha medido aumentando el campo magnético, 0 - 1 T - 3 T - 6 T, obteniendo  $\Delta T_S > 0$ ; mientras que para la disminución de 6 T a 0,  $\Delta T_S < 0$  se ha obtenido debido a que se mantenía el control adiabático y se recuperaba la temperatura inicial a 0 T. En la figura 6.21 se muestra el resultado de  $\Delta T_S$  tras descontar la entropía ganada por el portamuestras y corregir la magnetorresistencia del termómetro de platino.

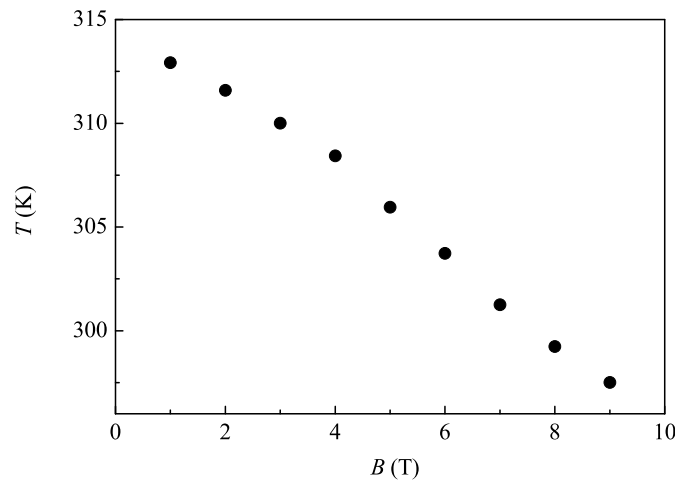


Figura 6.23: Temperatura de inversión de la variación isoterma de entropía del  $Mn_{1.66}Co_{0.34}Sb$ .

La variación isoterma de entropía se ha calculado a partir de la función de entropía a 0 T y los datos directos de  $\Delta T_S$  (figura 6.22). La curva de entropía a 0 T se obtuvo de los datos experimentales de capacidad calorífica con la ecuación 1.21.

Se realizó una medida experimental directa de  $\Delta S_T$  al disminuir el campo magnético desde 6 T a 0 entre 300 y 350 K (figura 6.22).

La variación isoterma de entropía se ha calculado a partir de los datos de imanación con la relación de Maxwell, cuyo resultado se ha representado a la derecha en la figura 6.22.

Ambos parámetros magnetocalóricos presentan signo contrario en diferentes regiones de temperatura separadas por una temperatura en que el parámetro magnetocalórico correspondiente se hace cero (figura 6.23), que depende del valor del campo aplicado.

## 6.6. Conclusiones

- Se han medido directamente ambos parámetros magnetocalóricos,  $\Delta T_S$  y  $\Delta S_T$ .
- El compuesto  $\text{Mn}_{1.66}\text{Co}_{0.34}\text{Sb}$  presenta efecto magnetocalórico de signo contrario en diferentes regiones de temperatura separadas por una temperatura en la que el efecto se hace cero. Esta temperatura depende del campo magnético aplicado y se ha obtenido del cruce con el eje de temperatura de  $\Delta S_T$  calculada con la relación de Maxwell.
- Esta temperatura de inversión en el valor del efecto magnetocalórico es muy interesante para posibles aplicaciones por encontrarse en torno a temperatura ambiente. Sin embargo el valor bajo de  $\Delta S_T$  y  $\Delta T_S$  requiere el estudio de otros compuestos.
- La variación isoterma de entropía medida directamente, obtenida de los datos directos de  $\Delta T_S$  y de las medidas de imanación coinciden muy bien.
- El diagrama de fases magnéticas obtenida de las curvas de imanación a campo magnético constante está de acuerdo con el obtenido por Bartashevich et al. en [99] para otras concentraciones de Co, aunque en nuestro caso el campo magnético aplicado no es suficientemente intenso como para ver la histéresis de la transición de fase de primer orden.

## Parte III

Serie  $\text{MnCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$





## 6.7. Introducción

El compuesto MnCoSi presenta estructura ortorrómbica tipo  $C_{22}P$  del grupo espacial  $Pnma$  a temperatura ambiente. Tiene una estructura antiferromagnética (AF) helicoidal tipo MnP ordenándose a ferromagnético (F) a  $T_t = 360$  K. Al aumentar la temperatura presenta una transición de segundo orden a paramagnético,  $T_C = 390$  K, y a más alta temperatura tiene una transición de fase de primer orden a estructura hexagonal tipo  $Ni_2In$  a  $T_{t1} = 1190$  K [28].

Los átomos de Si y Ge tienen el mismo número de electrones covalentes por tanto la variación en propiedades magnéticas del sistema  $MnCoSi_{1-y}Ge_y$  depende principalmente de la distancia interatómica entre los átomos Mn-Co. Esta serie de compuestos es isoestructural a temperatura ambiente con la estructura ortorrómbica TiNiSi. Para concentraciones  $0 \leq y \leq 0.3$  la temperatura de transición  $T_t$  disminuye al aumentar la concentración de Ge [28], lo que permite tener diferentes temperaturas de trabajo dependiendo de la composición. La sustitución de Co por Ni disminuye igualmente la temperatura de transición manteniéndose las propiedades magnéticas en el sistema  $MnCo_{1-x}Ni_xSi$ .

La aplicación de un campo magnético en estas dos series induce la transición de fase antiferromagnética a ferromagnética a temperaturas inferiores a  $T_t$ , de manera que presentan efecto magnetocalórico inverso cerca de temperatura ambiente.

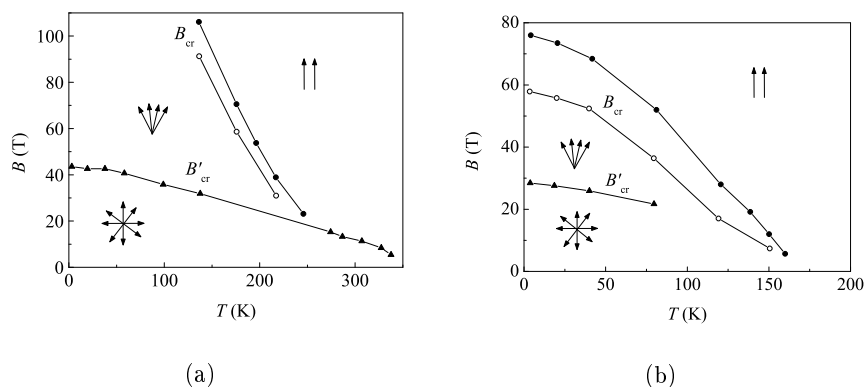


Figura 6.24: Diagramas de fases magnéticas del MnCoSi (a) y MnCoSi<sub>0.85</sub>Ge<sub>0.15</sub> (b).

El diagrama de fases magnéticas fue obtenido por Niziol et al. de medidas de magnetización en [100, 101], y por difracción de neutrones [28] en el compuesto MnCoSi y en dos compuestos de la serie  $MnCoSi_{1-y}Ge_y$  (figura 6.24). El MnCoSi presenta una estructura antiferromagnética helicoidal a bajas

temperaturas y bajo campo magnético. El campo magnético,  $B'_{cr}$ , induce una transición de fase a una supuesta estructura magnética en abanico. La transición de primer orden a fase ferromagnética tiene lugar a  $B_{cr}$  con histéresis. El compuesto  $\text{MnCoSi}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}$  presenta la transición de inversión de intercambio a 165 K, y su temperatura de Curie es 390 K. A más alta temperatura presenta también una transición de primer orden a estructura hexagonal a  $T_{t1} = 1120$  K. En el diagrama de fases obtenido en [28] el compuesto presenta una transición de estructura magnética helicoidal a estructura en abanico, para un campo magnético menor que en el  $\text{MnCoSi}$ . Presenta la transición de fase de primer orden a fase paramagnética con histéresis que se hace mayor al aumentar el campo magnético.

La presión hidrostática varía la temperatura de transición  $T_t$  y fue estudiada en función de la concentración de Ge en [102].

El método de síntesis así como los tratamientos térmicos realizados en la síntesis influyen significativamente en las propiedades magnéticas del compuesto  $\text{MnCoSi}$  y en las series con sustitución parcial de Si por Ge, y de Co por Ni [29, 100].

El motivo de interés de retomar el estudio de esta familia es que la transición hélice-abanico se induce con campos magnéticos muy moderados en un gran rango de temperaturas. Nuestro estudio se ha centrado en torno a la transición de fase de inversión de intercambio en dos compuestos: uno con sustitución de Si por Ge, y el otro en que se ha sustituido el Co por Ni. Las composiciones se han elegido para obtener  $T_t$  cercano a temperatura ambiente [29, 102].

## 6.8. Resultados experimentales

La síntesis de ambos compuestos se realizó por reacción de estado sólido. Los elementos constituyentes en polvo fueron mezclados en las proporciones estequiométricas  $\text{MnCoSi}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$  y  $\text{MnCo}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Si}$ . La mezcla se introdujo en un tubo de sílice cerrado herméticamente a vacío para evitar la oxidación de la muestra. Ambas mezclas fueron sometidas al mismo tratamiento térmico de 800 °C durante 7 días y a 950 °C durante 7 días.

El análisis de la difracción de rayos X en polvo a temperatura ambiente permitió determinar las fases cristalográficas presentes en las muestras. En ambos compuestos se identificó la fase principal  $\text{MnCoSi}$  con estructura ortorrómbica tipo  $\text{Co}_2\text{P}$  (grupo espacial  $Pnma$ ). Se observó la presencia en muy pequeña cantidad de una fase secundaria (inferior al 1% en peso) y se identificó que correspondía al compuesto  $\text{MnCo}_2\text{Si}$ . En la figura 6.25 se muestran los diagramas de difracción de rayos X en los dos compuestos sintetizados. En la muestra

con composición nominal  $MnCo_{0.95}Ni_{0.05}Si$  (figura 6.25(b)) se observa un pico a  $43^\circ$  que no se ha logrado identificar, pero supone una pequeña impureza en la muestra que no afecta significativamente a sus propiedades.

En difracción de Rayos X no podemos diferenciar entre los átomos de cobalto y níquel, y entre los átomos de silicio y germanio, por tanto con el análisis de la difracción no podemos obtener directamente la concentración  $y$  de germanio,  $MnCoSi_{1-y}Ge_y$ , y la concentración  $x$  de níquel,  $MnCo_{1-x}Ni_xSi$ , presentes en las muestras sintetizadas.

Los dos compuestos se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para determinar su composición. En la figura 6.26 se muestran las imágenes creadas por electrones retrodispersados de los dos compuestos, donde se observa la fase principal (zonas claras) cuya composición se ha determinado del microanálisis (tabla 6.8). El análisis de la morfología de las zonas grises (zona 4 en 6.26(a) y zonas 4 y 5 en 6.26(b)) mediante electrones secundarios reveló, igual que en el compuesto  $Mn_{1.66}Co_{0.34}Sb$ , que no son otra fase sino que es la principal sumergida en la resina.

La composición química de los dos compuestos a partir del microanálisis es  $Mn_{1.01}CoSi_{0.86}Ge_{0.06}$  y  $MnCoNi_{0.05}Si_{0.97}$ , que en el primer compuesto refleja escasez de Si.

Tabla 6.1: Composición de los compuestos sintetizados obtenida del microanálisis mediante SEM.

Elemento	Composición $MnCoSi_{1-y}Ge_y$	Composición $MnCo_{1-x}Ni_xSi$
Mn	1.01(2)	1
Co	1	1.00(4)
Ni	-	0.05(1)
Si	0.86(3)	0.97(1)
Ge	0.06(1)	-

### 6.8.1. $Mn_{1.01}CoSi_{0.86}Ge_{0.06}$

La imanación en función del campo magnético a temperatura constante se midió entre 10 y 350 K, hasta un campo máximo de 9 T, variando en incrementos de 0.5 T en un equipo PPMS (sección 2.3). La superficie  $M(T, B)$  se ha representado en la figura 6.27 junto a la proyección de las curvas a campo constante en el plano imanación-temperatura.

Las isotermas de imanación en función del campo magnético (figura 6.28) muestran la transición de fase antiferromagnética a ferromagnética inducida

por el campo magnético, aunque éste no es suficientemente intenso como para alcanzar el valor de saturación, y no se observa la transición a la fase ferromagnética colineal. Las medidas se realizaron aumentando y disminuyendo el campo magnético de forma que se observó una pequeña histéresis en la transición de fase antiferromagnética a ferromagnética. Para bajos valores de campo magnético,  $B \leq 0.5$  T, se observa una componente ferromagnética debido a la impureza de  $\text{MnCo}_2\text{Si}$  [103, 104].

En las curvas de imanación en función de la temperatura a campo magnético constante, obtenidas de  $M(T, B)$  se observa cómo el campo magnético desplaza la temperatura de transición a temperaturas inferiores, ensancha la región de temperatura donde existe fase ferromagnética, y hace la transición más abrupta (figura 6.29).

La variación isoterma de entropía (figura 6.32 (b)) se ha obtenido a partir de los datos de imanación,  $M(T, B)$ , con la relación de Maxwell.

La capacidad calorífica sin campo magnético se midió por el método de pulso de calor entre 4.5 y 350 K (figura 6.30), y por calorimetría diferencial de barrido (DSC) entre 200 y 450 K. Presenta una pequeña anomalía a 295 K de la transición de fase antiferromagnética a ferromagnética, y una temperatura de Curie  $T_C = 368$  K.

La variación adiabática de temperatura se ha medido en el proceso de disminuir el campo magnético, 6 T - 4 T - 3 T - 0, entre 95 y 300 K, región donde la transición de fase de inversión de intercambio es inducida por el campo magnético. De esta manera  $\Delta T_S > 0$  y se asegura el control adiabático. Entre 300 y 350 K  $\Delta T_S$  se midió aumentando el campo magnético, 0 - 3 T - 4 T - 6 T ya que en esta región de temperaturas el compuesto es ferromagnético y  $\Delta T_S > 0$ . Al disminuir el campo magnético desde 6 T a 0 se observó que se recuperaba la temperatura inicial a 0 T, por lo que  $|\Delta T_S|_{0-6T} = |\Delta T_S|_{6T-0}$  y se ha representado  $-\Delta T_S$  entre 300 y 350 K. En la figura 6.31 se ha representado  $\Delta T_S$  de la muestra una vez descontada la entropía ganada por el portamuestras y corregido el efecto de la magnetorresistencia del termómetro de platino.

La variación isoterma de entropía se ha medido directamente para variación de campo magnético 0 - 4 T y 0 - 6 T, ya que al presentar efecto magnetocalórico inverso al aumentar el campo magnético hay que suministrar energía a la muestra para mantener su temperatura constante (figura 6.32).

La función de entropía a 0 T se calculó por integración de los datos de capacidad calorífica por pulso de calor.  $\Delta S_T$  se ha obtenido de los datos directos de  $\Delta T_S$  y  $S$  a 0 T (figura 6.31), e igualmente se ha calculado  $\Delta T_S$  de  $S$  a 0 T y los datos directos de  $\Delta S_T$  (figura 6.32).

$\Delta T_S$  y  $\Delta S_T$  presentan signo contrario en diferentes regiones de tempe-

ratura separadas por una temperatura en que el parámetro magnetocalórico correspondiente se hace cero (figura 6.33), que depende del valor del campo aplicado.

El diagrama de fases magnético (figura 6.34) se ha obtenido a partir de las curvas experimentales de imanación a temperatura y campo magnético constante en su punto de inflexión, para asegurar que aproximadamente está bien determinada la línea de transición ya que la transición es muy suave. Por otra parte, se han determinado también las dos líneas de transición, y por tanto la histéresis, a partir de los ciclos de campo magnético (ver figura 6.41) que se realizan en cada medida directa de  $\Delta T_S$ , en su punto de inflexión en el diagrama campo magnético-temperatura. Ambos cálculos coinciden, dentro de los errores experimentales, y revela que no se ha podido detectar la línea de transición de fase abanico a colineal.

### 6.8.2. $MnCoNi_{0.05}Si_{0.97}$

La medida experimental de la imanación en función del campo magnético a temperatura constante se realizó en un equipo PPMS (sección 2.3).  $M(T, B)$  se midió entre 10 y 350 K, hasta un campo máximo de 9 T en incrementos de 0.5 T (figura 6.35).

Las medidas se realizaron aumentando y disminuyendo el campo magnético, y en las isotermas de imanación (figura 6.36) se observa que existe una pequeña histéresis en la transición de fase antiferromagnética a ferromagnética que desaparece al pasar a la fase ferromagnética. La transición es inducida a temperatura inferior a  $T_t$ , pero el campo magnético no es suficientemente intenso para que la imanación alcance su valor de saturación y pasar a fase ferromagnética colineal. Igual que en el compuesto  $Mn_{1.01}CoSi_{0.86}Ge_{0.06}$  a campo magnético bajo se observa una componente ferromagnética debida a la impureza de  $MnCo_2Si$  [103, 104].

A partir de los datos  $M(T, B)$  se han obtenido las curvas de imanación en función de la temperatura a campo magnético constante (figura 6.37). El campo magnético desplaza la transición de fase antiferromagnética a ferromagnética a temperaturas inferiores, ensancha la región de temperatura donde existe fase ferromagnética y aumenta la histéresis. El aumento del campo magnético produce un aumento importante de la imanación en la fase antiferromagnética, por lo que el salto en la imanación se reduce mucho.

A partir de los datos de imanación,  $M(T, B)$ , se ha obtenido la variación isoterma de entropía con la relación de Maxwell (figura 6.40 (b)).

Las medidas de capacidad calorífica sin campo magnético se realizaron por

el método pulso de calor entre 4.5 y 350 K y por calorimetría diferencial de barrido (DSC) entre 195 y 450 K (figura 6.38). Presenta una pequeña anomalía a 278 K en las medidas por ambos métodos que corresponde a la transición de fase antiferromagnética a ferromagnética. En las medidas por calorimetría diferencial de barrido se observa una segunda anomalía de la transición de fase a paramagnética a 377 K. La capacidad calorífica con campo magnético de 6 T presenta una ligera desviación respecto a las de 0, 1 T y 2 T, pero no se observan grandes diferencias.

La variación adiabática de temperatura se ha medido en el proceso de disminuir el campo magnético, 6 T - 3 T - 2 T - 1 T - 0, en la región de temperatura donde la transición de fase de inversión de intercambio es inducida por el campo magnético y  $\Delta T_S > 0$  asegurando el control adiabático. A partir de 270 K  $\Delta T_S$  se midió aumentando el campo magnético 0 - 1 T - 2 T - 3 T - 6 T ya que en esta región de temperaturas el compuesto es ferromagnético y  $\Delta T_S > 0$ . Al disminuir el campo magnético desde 6 T a 0 se observó que se recuperaba la temperatura inicial a 0 T, por lo que  $|\Delta T_S|_{0-B_f} = |\Delta T_S|_{B_f-0}$  y se ha representado  $-\Delta T_S$  entre 270 y 340 K.  $\Delta T_S$  de la muestra una vez descontada la entropía ganada por el portamuestras y corregido el efecto de la magnetorresistencia del termómetro de platino se ha representado en la figura 6.39.

$\Delta T_S$  y  $\Delta S_T$  presentan también en este compuesto signo contrario en diferentes regiones de temperatura separadas por una temperatura en que el parámetro magnetocalórico correspondiente se hace cero (figura 6.33), que depende del valor del campo aplicado.

Se realizaron a 170.4 K y 270 K ciclos adiabáticos de campo magnético (figura 6.41). El ciclo 1 se comenzó a 170.4 K en fase antiferromagnética. La temperatura disminuye lentamente hasta que comienza la transición de fase, 2 T, y la temperatura disminuye a 0.18 K/T hasta 4 T, y continúa disminuyendo en fase ferromagnética hasta 6 T. Al disminuir el campo magnético la temperatura aumenta muy poco hasta que comienza la transición a fase antiferromagnética. Durante la transición de fase la temperatura aumenta a 0.18 K/T hasta 1.5 T, donde se ha convertido toda la muestra a fase antiferromagnética y la temperatura regresa a su valor inicial a 0 T. En el ciclo 2 se observa la inversión en el signo del efecto magnetocalórico. Inicialmente la muestra se encuentra en estado antiferromagnético a 270 K, y el aumento del campo magnético produce una disminución de la temperatura a 0.18 K/T y la transición a fase ferromagnética. Cuando se alcanza un valor de campo magnético de 2.1 T aproximadamente la temperatura aumenta a 0.04 K/T debido a que se encuentra en estado ferromagnético. Al disminuir el campo magnético desde 6 T la temperatura disminuye hasta alcanzar un campo magnético de

1.8 T en donde empieza a aumentar hasta su temperatura inicial a 0 T. En ambos ciclos se observa la presencia de histéresis térmica.

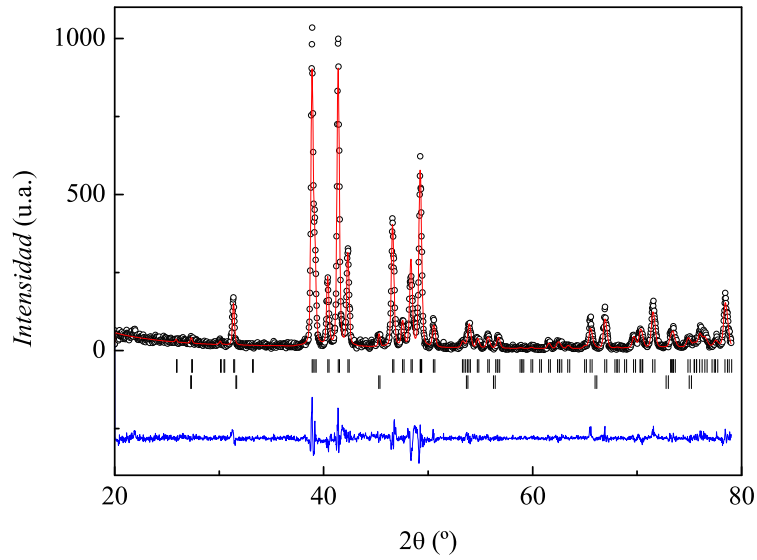
En la figura 6.42 se ha representado el diagrama de fases magnético obtenido de datos de imanación y de los ciclos adiabáticos de campo magnético. A partir de las curvas experimentales de imanación a temperatura y campo magnético constante se han determinado las temperaturas y campo de transición en su punto de inflexión, para asegurar que aproximadamente está bien determinada la línea de transición ya que la transición es muy suave. Por otra parte, se han determinado también las dos líneas de transición partir de los ciclos de campo magnético (ver figura 6.41) que se realizan en cada medida directa de  $\Delta T_S$ , en su punto de inflexión en el diagrama campo magnético-temperatura, observándose una pequeña histéresis. Ambos cálculos coinciden, dentro de los errores experimentales, y de nuevo no se ha detectado la línea de transición de fase abanico a colineal.

## 6.9. Conclusiones

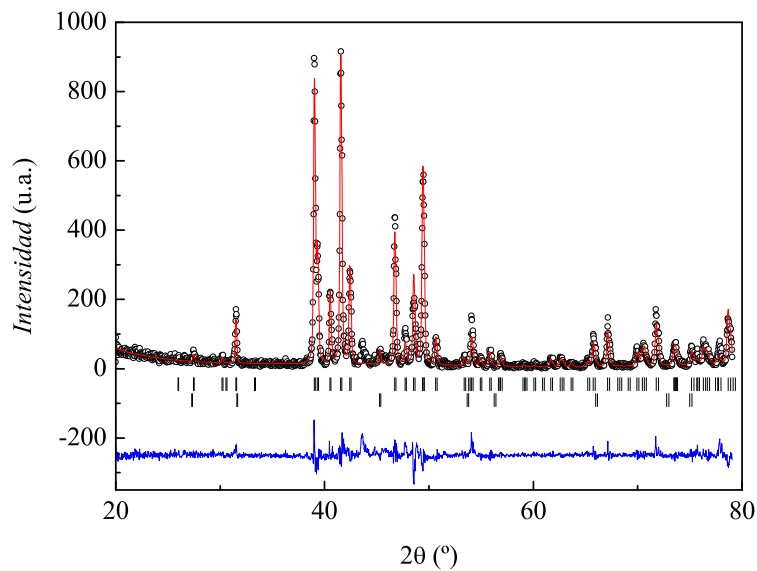
- En los dos compuestos  $\text{Mn}_{1.01}\text{CoSi}_{0.86}\text{Ge}_{0.06}$  y  $\text{MnCoNi}_{0.05}\text{Si}_{0.97}$  se ha medido directamente  $\Delta T_S$  y  $\Delta S_T$ .
- Los dos compuestos presentan una transición de fase de inversión de intercambio en torno a temperatura ambiente, cuya anomalía es muy pequeña.
- Existe una gran región de temperaturas, de unos 100 K por debajo de  $T_t$ , en donde la transición helicoidal-abanico puede inducirse con campos relativamente débiles, lo que es muy interesante como potencial de aplicación en refrigeración magnética aunque  $\Delta T_S$  y  $\Delta S_T$  sean bajos.
- Los dos compuestos presentan efecto magnetocalórico de diferente signo en dos regiones de temperatura separadas por una temperatura en que el efecto es cero.
- La temperatura en que  $\Delta T_S$  o  $\Delta S_T$  se hacen cero depende del valor del campo magnético aplicado, y se encuentra alrededor de temperatura ambiente lo que es interesante para posibles aplicaciones.
- Existe una región de temperatura en torno a la temperatura ambiente, entre 240 y 325 K, en la que los dos compuestos presentan efecto magnetocalórico normal e inverso a la vez dependiendo del incremento de campo magnético aplicado.

- La difracción de neutrones en ambos compuestos muestra claramente que el  $\vec{k}$  de la hélice no es cero a temperatura ambiente, lo que quiere decir que a  $T > T_t$  no existe la estructura ferromagnética colineal. En la capacidad calorífica sin y con campo no se ha observado la transición de fase abanico a colineal y tampoco en las medidas experimentales de  $M(T, B)$ .
- Las diferencias en el valor de  $\Delta S_T$  y en las propiedades magnéticas para la composición con concentración  $x = 0.05$  de Ge respecto a los valores obtenidos recientemente por Sandeman [105], tienen su origen en el diferente método de síntesis y los tratamientos térmicos [29].



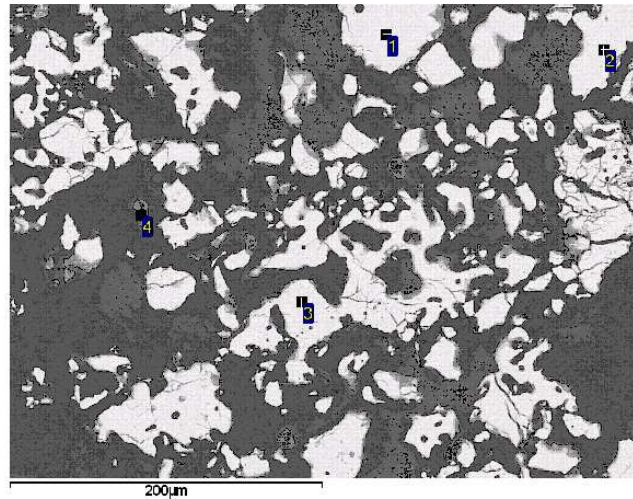


(a)

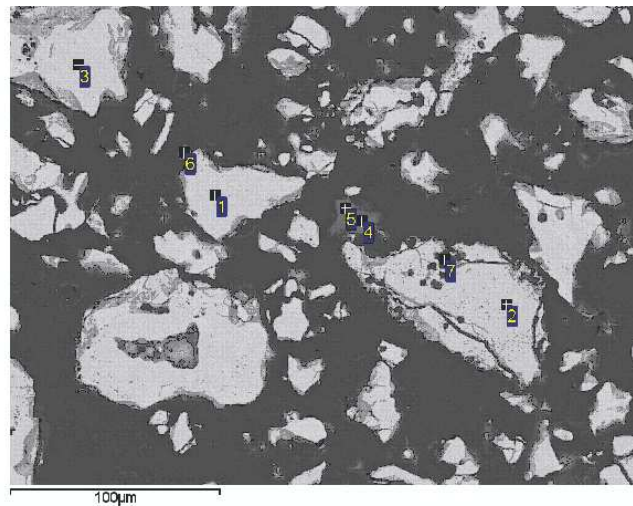


(b)

Figura 6.25: Espectro de difracción de rayos X en polvo a temperatura ambiente de los compuestos con fórmula estequiométrica  $MnCoSi_{0.95}Ge_{0.05}$  en (a) y  $MnCo_{0.95}Ni_{0.05}Si$  en (b). Se han representado los puntos experimentales en círculos, la curva de ajuste por el método Rietveld en línea continua roja, la diferencia entre los puntos experimentales y curva de ajuste en línea continua azul y las reflexiones de Bragg en líneas verticales de la fase principal (arriba) y de la impureza de  $MnCo_2Si$  (debajo).



(a)



(b)

Figura 6.26: Imágenes de análisis por SEM de los compuestos con fórmula estequiométrica  $\text{MnCoSi}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$  (a) y  $\text{MnCo}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Si}$ . Los números indican las zonas donde se hizo microanálisis.

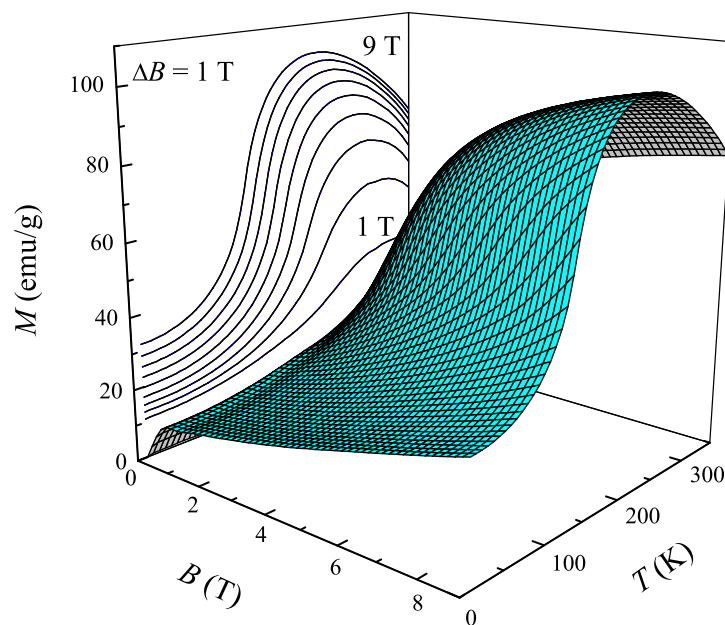


Figura 6.27: Superficies de imanación del  $Mn_{1.01}CoSi_{0.86}Ge_{0.06}$  en función de la temperatura y el campo magnético aplicado. En el plano imanación-temperatura se ha representado la proyección a campo magnético constante de 1 a 9 T cada 1 T.

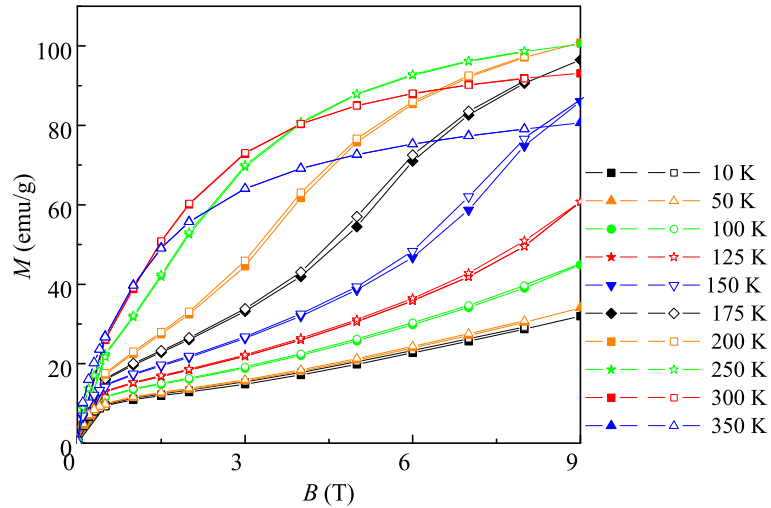


Figura 6.28: Datos experimentales de imanación en función del campo magnético a temperatura constante del  $\text{Mn}_{1.01}\text{CoSi}_{0.86}\text{Ge}_{0.06}$  aumentando (símbolos llenos) y disminuyendo (símbolos vacíos) el campo magnético.

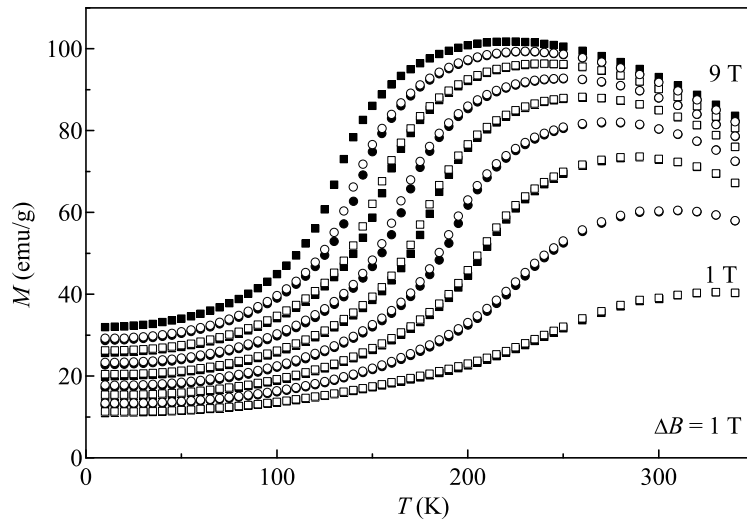


Figura 6.29: Curvas de imanación del  $\text{Mn}_{1.01}\text{CoSi}_{0.86}\text{Ge}_{0.06}$  a campo constante en función de la temperatura obtenidas de los datos experimentales de  $M(T, B)$  o aumentando (símbolos llenos) y disminuyendo (símbolos vacíos) el campo magnético.

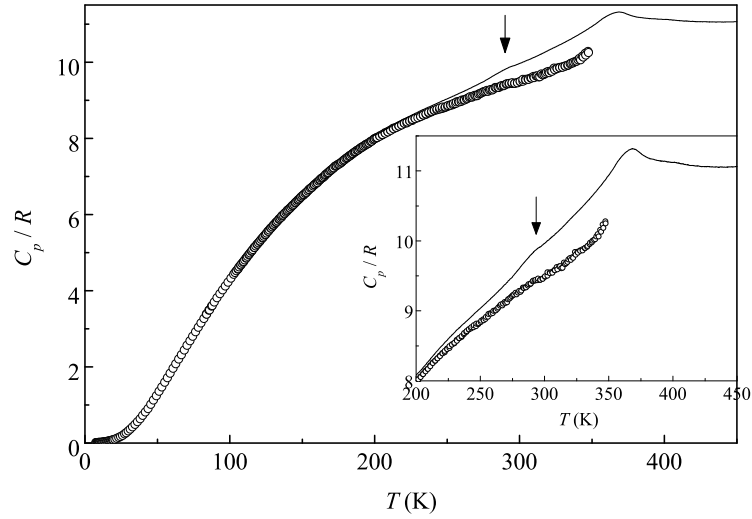


Figura 6.30: Capacidad calorífica por el método de pulso de calor (círculos) y por calorimetría diferencial de barrido (línea) del  $Mn_{0.01}CoSi_{0.86}Ge_{0.06}$ .

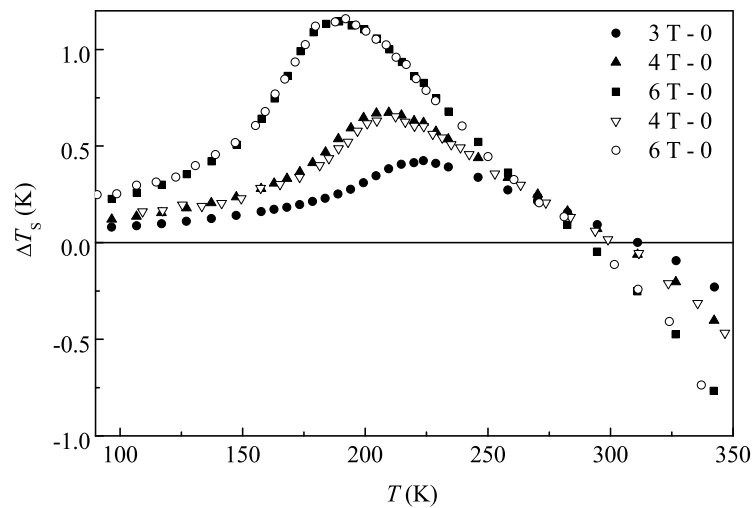


Figura 6.31: Variación adiabática de temperatura del  $Mn_{0.01}CoSi_{0.86}Ge_{0.06}$ : determinación directa (símbolos llenos) y obtenido de la función de entropía a 0 T y los datos directos de  $\Delta S_T$  (símbolos vacíos).

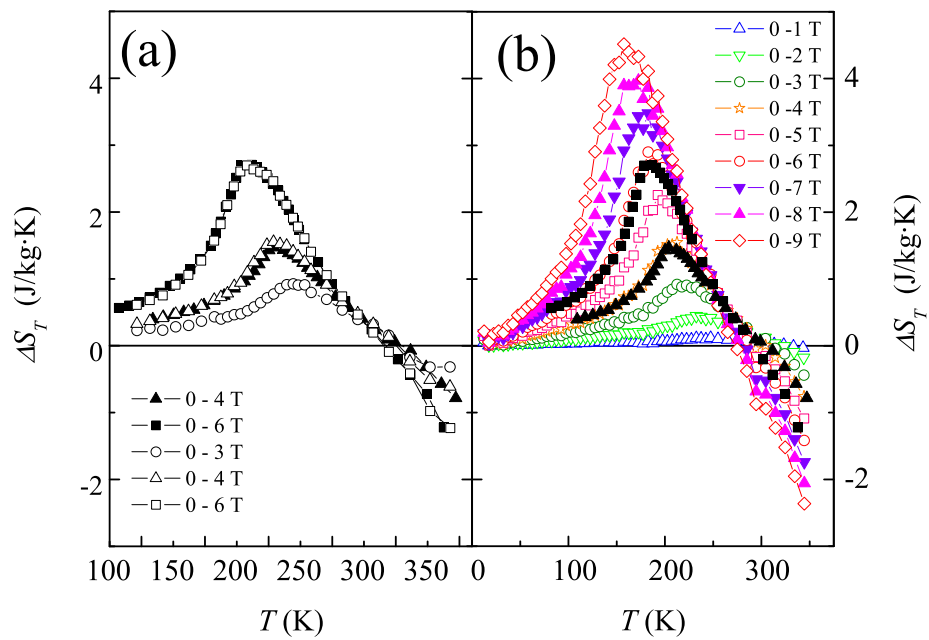


Figura 6.32: Variación isoterma de entropía del  $\text{Mn}_{1.01}\text{CoSi}_{0.86}\text{Ge}_{0.06}$ : (a) medida directamente (símbolos llenos) y obtenido de los datos directos de  $\Delta T_S$  y  $S$  a 0 T (símbolos vacíos); (b) medida directa (símbolos en negro) y obtenida a partir de datos de imanación con la relación de Maxwell.

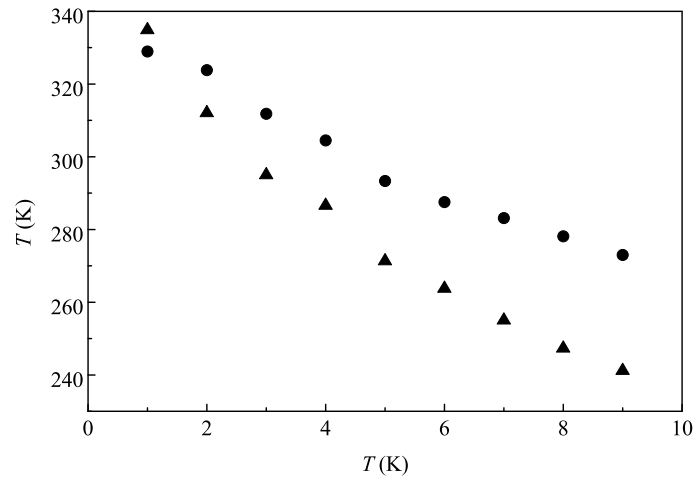


Figura 6.33: Temperatura de inversión de la variación isoterma de entropía:  $Mn_{1.01}CoSi_{0.86}Ge_{0.06}$  (círculos) y  $MnCoNi_{0.05}Si_{0.97}$  (triángulos).

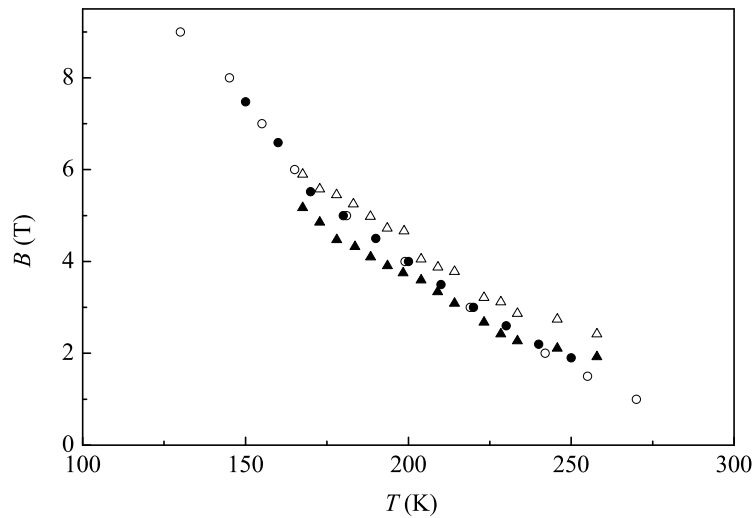


Figura 6.34: Diagrama de fases magnéticas del  $Mn_{1.01}CoSi_{0.86}Ge_{0.06}$  obtenido de: ciclos adiabáticos de campo magnético aumentando (triángulos vacíos) y disminuyendo el campo (triángulos llenos), y de datos experimentales de imanación  $M(B)_{T=cte}$  (círculos llenos) y  $M(T)_{B=cte}$  (círculos vacíos).

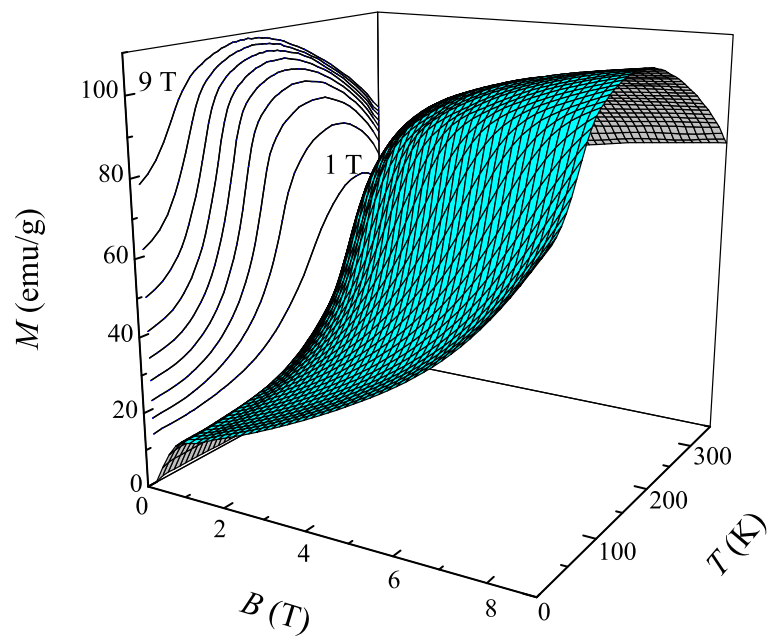


Figura 6.35: Superficies de imanación del  $\text{MnCoNi}_{0.05}\text{Si}_{0.97}$  en función de la temperatura y el campo magnético aplicado. En el plano imanación-temperatura se ha representado la proyección a campo magnético constante de 1 a 9 T cada 1 T.



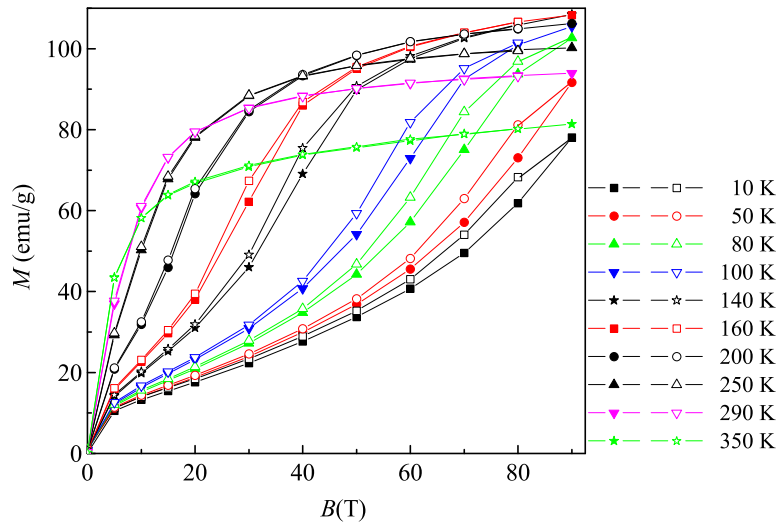


Figura 6.36: Datos experimentales de imanación en función del campo magnético a temperatura constante del  $MnCoNi_{0.05}Si_{0.97}$

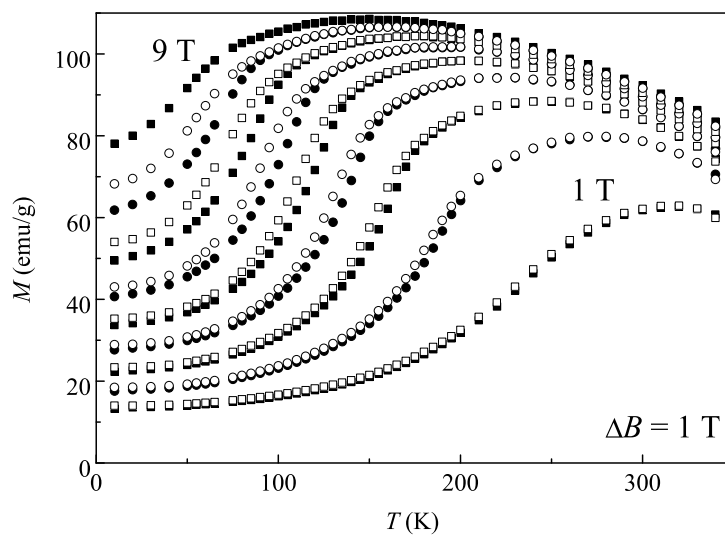


Figura 6.37: Curvas de imanación del  $MnCoNi_{0.05}Si_{0.97}$  a campo constante en función de la temperatura obtenidas de los datos experimentales de  $M(T, B)$  aumentando (símbolos llenos) y disminuyendo (símbolos vacíos) el campo magnético.

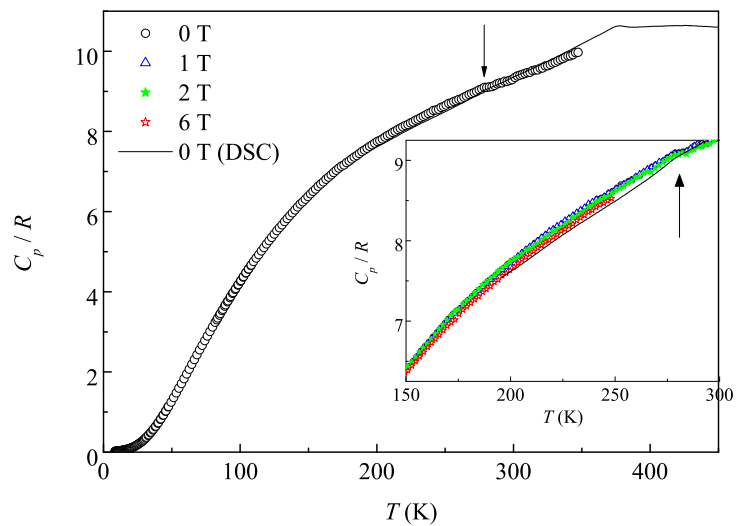


Figura 6.38: Capacidad calorífica por el método de pulso de calor (círculos) y por calorimetría diferencial de barrido (línea) del  $\text{MnCoNi}_{0.05}\text{Si}_{0.97}$ .

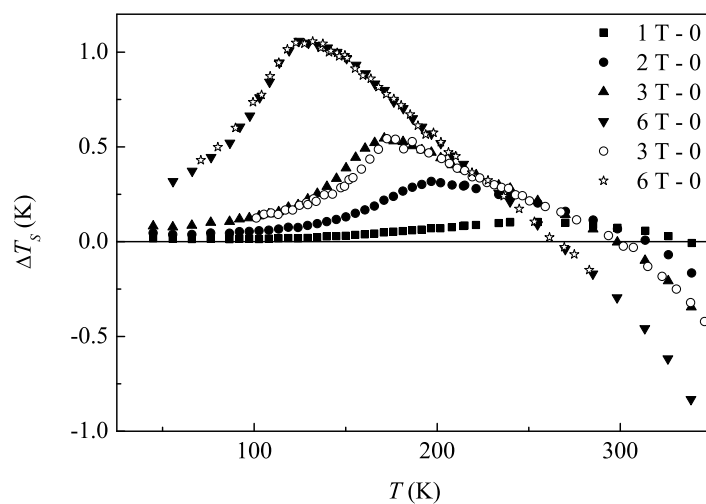


Figura 6.39: Variación adiabática de temperatura del  $\text{MnCoNi}_{0.05}\text{Si}_{0.97}$ : determinación directa (símbolos llenos) y calculado a partir de la medida directa de  $\Delta S_T$  y  $S$  a 0 T (símbolos vacíos).

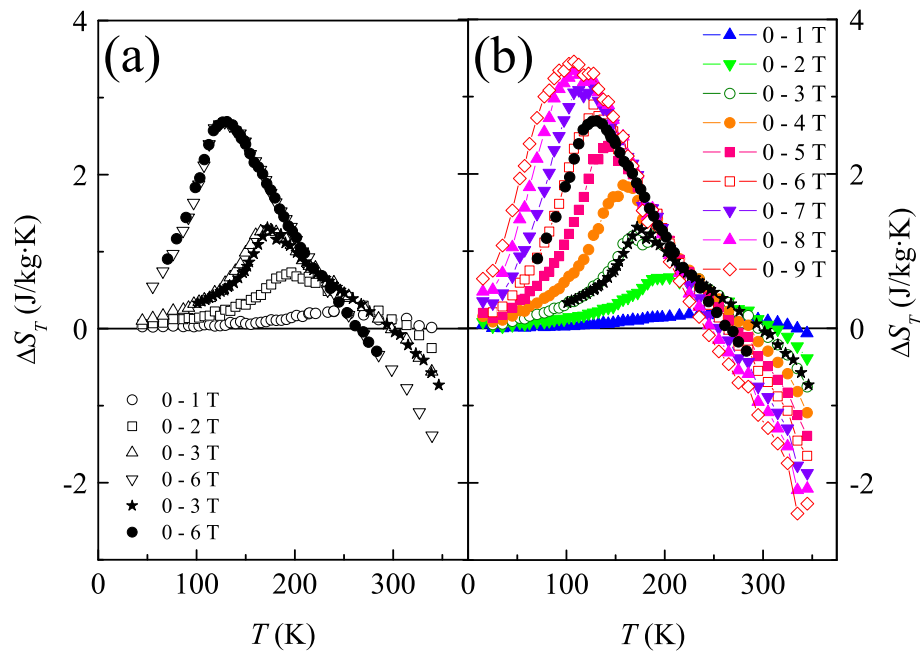


Figura 6.40: Variación isoterma de entropía del  $MnCoNb_{0.05}Si_{0.97}$ : (a) medida directa (símbolos llenos en negro) y obtenido de los datos directos de  $\Delta T_S$  y  $S$  a 0 T (símbolos vacíos); (b) medida directa (símbolos llenos en negro) y calculada con los datos experimentales de  $M(T, B)$  con la relación de Maxwell (ecuación 1.24).

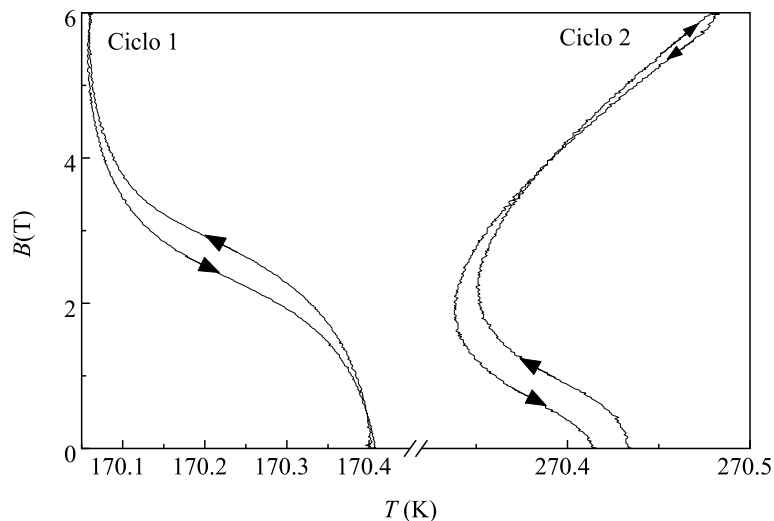


Figura 6.41: Ciclos adiabáticos de campo magnético del  $\text{MnCoNb}_{0.05}\text{Si}_{0.97}$ .

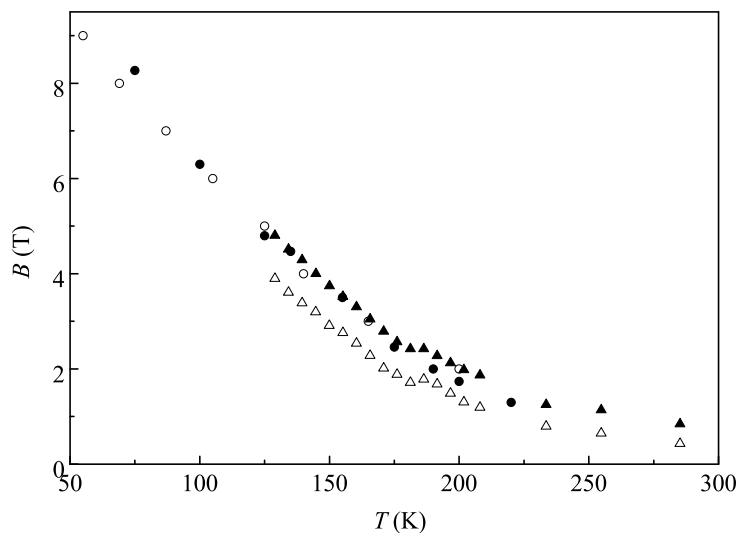


Figura 6.42: Diagrama de fases magnéticas del  $\text{MnCoNb}_{0.05}\text{Si}_{0.97}$  obtenido de: ciclos adiabáticos de campo magnético aumentando (triángulos vacíos) y disminuyendo el campo (triángulos llenos), y de datos experimentales de imanación  $M(B)_{T=cte}$  (círculos llenos) y  $M(T)_{B=cte}$  (círculos vacíos).

# Capítulo 7

## Conclusiones

En este último capítulo se resumen las conclusiones generales del trabajo realizado en esta memoria. En esta tesis doctoral se ha modificado una instalación de calorimetría adiabática para realizar medidas directas de los parámetros que caracterizan el efecto magnetocalórico: la variación adiabática de temperatura y la variación isoterma de entropía. Se ha analizado y comparado la determinación del efecto magnetocalórico tanto por métodos indirectos como directos. Además, se han estudiado compuestos que presentan efecto magnetocalórico gigante, tanto normal como inverso, y los resultados experimentales se han comparado con modelos teóricos.

1. Calibración de la instalación para realizar la medida directa de los parámetros del efecto magnetocalórico,  $\Delta S_T$  y  $\Delta T_S$ :
  - La instalación adiabática permite realizar medidas directas de los parámetros magnetocalóricos,  $\Delta T_S$  y  $\Delta S_T$ ; así como medir la capacidad calorífica, por el método de pulso de calor o por termogramas de enfriamiento y calentamiento, la entalpía global de la transición, y ciclos adiabáticos de campo magnético entre 4.2 y 350 K en un campo magnético hasta 6 T.
  - Las medidas directas de  $\Delta T_S$  y  $\Delta S_T$  realizadas en gadolinio coinciden con los valores dados en [11, 14] y las pequeñas diferencias que se observan se deben a las diferentes técnicas empleadas.
  - Se realizó una calibración en campo magnético del termómetro de platino y del termómetro tipo Cernox<sup>TM</sup> situado en la camisa térmica, para determinar la variación su resistencia al aplicar un campo magnético de 0 a 1 T, 2 T, 3 T, 4 T, 5 T y 6 T. Esta variación debe incluirse como una corrección de la lectura de la temperatura en la determinación de  $\Delta T_S$  y  $\Delta S_T$ .

- Se ha determinado experimentalmente el efecto de las corrientes de Foucault inducidas en el vaso calorimétrico al variar el campo magnético externo. El calor disipado es despreciable frente a otras contribuciones a temperatura superior a 20 K, y se puede considerar constante entre 4.2 y 20 K para incrementos de campo magnético y velocidad de variación fijos, típicos de los experimentos realizados (36 mT/s).
- Los procesos de imanación y desimanación son adiabáticos para el sistema completo, formado por la muestra y el portamuestras. La variación de entropía que experimenta la muestra es la misma que la del portamuestras, así que el incremento experimental de temperatura tiene que ser corregido por esta variación de entropía para obtener la variación adiabática de temperatura de la muestra. Se ha desarrollado un método para corregir el incremento de entropía ganado por el portamuestras en el proceso de imanación o desimanación adiabática en compuestos con efecto magnetocalórico normal e inverso.

## 2. Resultados experimentales:

- a) Se realizaron medidas directas de la variación adiabática de temperatura y de capacidad calorífica con campo magnético en los compuestos de la serie  $\text{Tb}_5(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_4$  con concentraciones  $x = 0, 0.5$  y 1. El resultado de la determinación directa de  $\Delta T_S$  coincide muy bien con la determinación a partir de datos de capacidad calorífica, y la discrepancia en torno a la transición de reorientación de spin radica en los errores de integración de la capacidad calorífica en ese rango de temperaturas, debido a la presencia de varias pequeñas anomalías.
  - El compuesto  $\text{Tb}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  presenta efecto magnetocalórico gigante asociado a la transición de fase de primer orden magnetoestructural.  $\Delta T_S$  presenta un valor máximo de 6.5 K a 108.5 K y  $\Delta S_T$  tiene un máximo de 17.2 J/kg·K a 110 K, para un incremento de campo magnético de 5 T.
  - La capacidad calorífica a 0 T del  $\text{Tb}_5\text{Si}_4$  presenta una transición de fase de segundo orden de fase paramagnética a ferromagnética con la forma típica  $\lambda$ . El compuesto  $\text{Tb}_5\text{Si}_4$  presenta altos valores de efecto magnetocalórico asociados a la transición de fase ferromagnética a paramagnética, manteniendo su estructura cristalográfica ortorrómbica.

- 
- La capacidad calorífica a 0 T del  $\text{Tb}_5\text{Ge}_4$  presenta una transición de fase de segundo orden con forma  $\lambda$ . Esta transición de fase paramagnética a antiferromagnética tiene lugar sin cambios en la estructura cristalográfica. El compuesto  $\text{Tb}_5\text{Ge}_4$  presenta dos máximos en  $\Delta T_S$  y  $\Delta S_T$  en torno a la transición de fase antiferromagnética ( $T_N \simeq 90$  K) y a la transición de reorientación de spin ( $T_{SR} \simeq 60$  K). A valores bajos del campo magnético,  $B \leq 5$  T, se observa inversión en el signo de  $\Delta T_S$  y  $\Delta S_T$ , debido a que el campo magnético no es suficientemente intenso como para inducir el paso a fase ferromagnética, y persiste parte de fase antiferromagnética. A valores altos de campo magnético,  $B > 5$  T, tenemos una fase ferromagnética inducida por el campo y no hay inversión en el signo de  $\Delta T_S$  y  $\Delta S_T$ .
  - El desacoplo de la transición de fase magnética y estructural en el  $\text{Tb}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  en enfriamiento [64] ha sido observada, por la presencia de un hombro a 108 K en la medida del termograma de enfriamiento sin campo magnético.
  - Las anomalías observadas en los compuestos  $\text{Tb}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  y  $\text{Tb}_5\text{Si}_4$  a baja temperatura son debidas a la impureza de la fase 1:1 presente en ambos compuestos, detectada también por Magén et al. [18].
- b) Se han caracterizado térmica y magnéticamente las transiciones de fase de la familia de compuestos  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  con composiciones  $x = 0, 0.1, 0.3$  y  $0.4$ ; mediante medida directa de la variación adiabática de temperatura, medidas de capacidad calorífica en calentamiento y enfriamiento, y medidas de imanación en función de la temperatura y el campo magnético. Además, los parámetros magnetocalóricos se calcularon a partir de datos de  $C_{p,B}$  y  $M(T, B)$ , y han sido comparados con la determinación directa.
- El  $\text{MnAs}$  presenta transición de primer orden con histéresis hasta alto valor del campo magnético como se observa en el diagrama de fases magnéticas, determinado a partir de datos de capacidad calorífica y de imanación, el cual está de acuerdo con el obtenido por Zieba et al. [66] de datos de imanación y cambio de volumen.
  - Las tres composiciones con sustitución parcial de arsénico por antimonio presentan transición de primer orden en ausencia de campo magnético con histéresis térmica aproximadamente de 1 K, contradiciendo resultados previos de otros autores. La apli-

cación de campo magnético redondea la anomalía, trasladándola a temperaturas más altas y hace desaparecer la histéresis térmica, presentando un campo crítico inferior a 6 T.

- Las cuatro composiciones presentan efecto magnetocalórico gigante, alcanzando valores entre 23 y 27 J/kgK y entre 10 y 12.5 K para un incremento de campo magnético de 0 a 6 T.
- El MnAs presenta efecto magnetocalórico a partir de un campo umbral de 2.5 T, debido a su gran histéresis térmica, por lo que disminuyen sus posibilidades para ser utilizado en refrigeración magnética. Sin embargo, las composiciones con antimonio presentan una histéresis muy pequeña, 1 K, que desaparece al aplicar un campo magnético fuerte, aproximadamente de 3 T. Además, las tres composiciones presentan efecto magnetocalórico para un campo magnético de 1 T, de manera que su campo umbral es inferior a este valor. Su campo umbral inferior a 1 T y su efecto magnetocalórico gigante las hace competitivas con materiales como el  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ .
- Se ha demostrado que la relación de Maxwell, ampliamente usada, no se puede aplicar en transiciones de primer orden con histéresis, como se ha visto en el cálculo en los cuatro compuestos, siendo el  $\text{MnAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$  el único en que no da divergencias en  $\Delta S_T$ .
- $\Delta S_T$  calculado con la relación de Maxwell a partir de datos de imanación  $M(B)_T$ , presenta un pico que contradice los principios fundamentales de la termodinámica. Se ha estimado el valor del primer término de la ecuación 1.32, y se ha demostrado que es el responsable del error en el cálculo de  $\Delta S_T$  a partir de  $M(B)_T$ . Este término tiene su origen en la transición de fase de primer orden a 0 T, que tiene lugar durante el experimento.
- Se ha demostrado que la ecuación de Clausius-Clapeyron tampoco es correcta en transiciones de primer orden con histéresis. Sin embargo, da errores mucho menores que la relación de Maxwell. Se ha propuesto un método para corregirlos y la comparación con los resultados de medidas directas es muy aceptable.
- En el MnAs se ve claramente que el valor obtenido con la relación de Clausius-Clapeyron es subestimado en valor absoluto en el cálculo del proceso al aumentar el campo magnético, mientras que en el cálculo al disminuirlo se obtiene un valor sobreestimado. Esto indica que la transición de primer orden tiene lugar en un estado metastable y la relación correcta es-



taría dada por las ecuaciones 1.47 y 1.48 que tienen en cuenta la histéresis de la transición. En los compuestos con  $x = 0.3$  y  $0.4$  la relación de Clausius-Clapeyron sería correcta ya que la histéresis es muy pequeña, y como se observa en los resultados, el cálculo con las ecuaciones 1.47 y 1.48 se encuentra prácticamente dentro del error experimental de la determinación con Clausius-Clapeyron.

- El modelo de Bean y Rodbell basado en la teoría de campo molecular y que tiene en cuenta la dependencia de la interacción de intercambio con las distancias interatómicas, da una buena descripción de la transición de primer orden de fase ferromagnética a paramagnética para  $0.1 \leq x \leq 0.4$  con valores de  $\eta$  mayores que 1. Se ha demostrado que  $\Delta S_T$  no es muy sensible al valor de  $\eta$  [73], y se ha propuesto usar la capacidad calorífica por encima del punto crítico para obtener  $\eta$ .
  - El diagrama de fases magnéticas del MnAs fue explicado por Pytlik y Zieba [74] con un modelo con dos parámetros de orden acoplados, magnético y estructural. Se han obtenido las funciones termodinámicas y el efecto magnetocalórico con los valores de los parámetros empleados por Pytlik y Zieba [74]. El modelo explica cualitativa y cuantitativamente el efecto magnetocalórico y su dependencia con la temperatura y con el campo magnético, aunque la coincidencia con los resultados experimentales no es muy precisa, ya que es un modelo de campo medio. Tampoco describe bien las temperaturas de transición para valores bajos del campo magnético.
- c) El compuesto  $\text{Mn}_3\text{GaC}$  tiene una transición de fase de primer orden de antiferromagnético a ferromagnético a  $T_t = 165$  K, al aumentar su temperatura; y una segunda transición de segundo orden de ferromagnético a paramagnético a  $T_C = 248$  K. La transición de primer orden está acompañada de una gran discontinuidad en el parámetro de red  $a$  [25]. La familia  $\text{Mn}_3\text{GaC}_{1-x}\square_x$  es muy sensible al déficit de Carbono [78]. La temperatura de transición  $T_{t_1}$  deducida de la medida experimental de  $C_p$  a 0 T y los resultados de [78] nos permitieron deducir que en nuestra muestra  $x = 0.02$ .
- El efecto magnetocalórico para  $T < T_{t_1}$ , hemos visto que es independiente del campo en una región de temperatura, de acuerdo con el hecho de que  $\Delta S$  proviene de la diferente densidad de estados electrónicos en el nivel de Fermi. Al contrario de lo

que sucede en  $T_C$  donde el efecto magnetocalórico depende del campo magnético aplicado y de la temperatura inicial.

- La forma cuadrada del efecto magnetocalórico y su independencia del campo magnético en una región de temperaturas hace que sea un compuesto muy interesante para aplicaciones tecnológicas, ya que cualquier valor de campo por encima del umbral produce el incremento total de entropía, lo que no ocurre en los compuestos con efecto magnetocalórico gigante normales.
- d) Se han estudiado las propiedades térmicas y magnéticas del compuesto  $\text{Mn}_{1.66}\text{Co}_{0.34}\text{Sb}$ . Para ello se determinaron directamente los parámetros magnetocalóricos, se midió su capacidad calorífica y se realizaron medidas de imanación en función del campo magnético y la temperatura. Este compuesto presenta efecto magnetocalórico de signo contrario en diferentes regiones de temperatura separadas por una temperatura en la que el efecto se hace cero. Esta temperatura de inversión en el valor del efecto magnetocalórico es muy interesante para posibles aplicaciones por encontrarse en torno a temperatura ambiente. Sin embargo, los valores de  $\Delta S_T$  y  $\Delta T_S$  muy bajos requiere la búsqueda de otros compuestos.
- e) Se han determinado directamente los parámetros magnetocalóricos en los compuestos  $\text{Mn}_{1.01}\text{CoSi}_{0.86}\text{Ge}_{0.06}$  y  $\text{MnCoNi}_{0.05}\text{Si}_{0.97}$ , así como su capacidad calorífica y sus propiedades magnéticas.
- Ambos compuestos presentan efecto magnetocalórico inverso en una amplia región de temperatura desde 10 K hasta  $T_t$  para un incremento de campo magnético de 9 T; siendo de diferente signo en dos regiones de temperatura separadas por una temperatura en que el efecto es cero. Esta temperatura es muy interesante para aplicaciones tecnológicas por encontrarse a temperatura ambiente pero de nuevo tenemos valores bajos de  $\Delta S_T$  y  $\Delta T_S$ .
  - Existe una gran región de temperaturas, de unos 100 K por debajo de  $T_t$ , en donde la transición helicoidal-abanico puede inducirse con campos relativamente débiles, lo que es muy interesante como potencial de aplicación en refrigeración magnética aunque  $\Delta T_S$  y  $\Delta S_T$  sean bajos.
  - Existe una región de temperatura en torno a la temperatura ambiente, entre 240 y 325 K, en la que los dos compuestos

presentan efecto magnetocalórico normal e inverso a la vez para diferentes incrementos del campo magnético como se observa en su ciclo adiabático de campo a 270 K.

- La fase ferromagnética colineal no existe en realidad como se ha observado en la capacidad calorífica sin y con campo magnético, en las medidas de imanación y en la difracción de neutrones.



# Conclusions

In this chapter the conclusions of the thesis are summarized. An adiabatic calorimetry device has been modified in order to perform the direct measurement of the magnetocaloric effect: adiabatic temperature variation and isothermal entropy variation. The magnetocaloric effect determination by means of direct and indirect methods has been analyzed, and the results of different methods have been compared. Moreover, compounds with giant magnetocaloric effect, normal and inverse, have been studied, and the experimental results have been compared with theoretical models.

1. Calibration of the adiabatic set up in order to perform the direct measurement of the magnetocaloric effect,  $\Delta S_T$  and  $\Delta T_S$ :
  - The adiabatic set up performs direct measurements of the magnetocaloric effect,  $\Delta T_S$  and  $\Delta S_T$ ; and measures heat capacity, by the heat pulse method or heating and cooling thermograms, enthalpy of the transition, and adiabatic field cycles, between 4.2 and 350 K and in applied magnetic field up to 6 T.
  - Direct measurements of  $\Delta T_S$  and  $\Delta S_T$  in Gd agree with the data of Tishin et al. [11] and Dan'kov et al. [14]. There are slight differences which are due to the different techniques used.
  - Platinum thermometer and Cernox<sup>TM</sup> thermometer, situated in the thermal sleeve, have been calibrated with magnetic field, in order to determine the resistance change when a magnetic field is increased from 0 to 1 T, 2 T, 3 T, 4 T, 5 T and 6 T. This variation must be corrected in the temperature measurement in order to determine  $\Delta T_S$  and  $\Delta S_T$ .
  - The effect of the Foucault currents induced in the sample holder varying the magnetic field has been measured. The dissipated heat is

not significant at temperatures higher than 20 K, and it is constant between 4.2 and 20 K for a given increment and rate of variation of the magnetic field, typical in the experiments (36 mT/s).

- The magnetization and demagnetization process is adiabatic for the complete system, sample holder plus sample. The entropy variation of the sample is the same quantity as the sample holder. The experimental temperature increment has to be corrected for this entropy change in order to obtain the adiabatic temperature increment of the sample. A method for this correction has been developed for measurements in compounds with normal and inverse magnetocaloric effect.

## 2. Experimental results:

- a) Direct measurement of the adiabatic temperature variation and heat capacity measurements with magnetic field have been performed in the series  $\text{Tb}_5(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_4$  with  $x = 0, 0.5$  and 1. Direct determination of  $\Delta T_S$  agrees with the values deduced from the heat capacity data. The difference in the low temperature region is due to integrating errors of the heat capacity data around the reorientation spin transition and small anomalies of the impurities.
  - The compound  $\text{Tb}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  presents giant magnetocaloric effect associated to a first order magnetic and structural phase transition. For  $\Delta B = 5$  T,  $\Delta T_S$  and  $\Delta S_T$  have maximum values 6.5 K at 108.5 K and 17.2 J/kg·K at 110 K respectively.
  - The heat capacity of  $\text{Tb}_5\text{Si}_4$  has a second order transition from paramagnetic to ferromagnetic phase, with the typical  $\lambda$  shape. There are no changes in the crystallographic structure (orthorhombic), and the high values of the magnetocaloric effect are associated to the magnetic phase transition.
  - The heat capacity of  $\text{Tb}_5\text{Ge}_4$  shows a second order transition with the  $\lambda$  shape. The paramagnetic to antiferromagnetic phase transition occurs without changes in the crystallographic structure.  $\Delta T_S$  and  $\Delta S_T$  have two maximum values around the antiferromagnetic phase transition temperature ( $T_N \simeq 90$  K) and the reorientation spin transition temperature ( $T_{SR} \simeq 60$  K). For low magnetic fields,  $B \leq 5$  T, an inversion in the sign of  $\Delta T_S$  and  $\Delta S_T$  is observed, because the magnetic field is not high enough for inducing the transition to the ferromagnetic

phase. This transition is induced by the magnetic field for  $B > 5$  T and there is no inversion in the sign of  $\Delta T_S$  and  $\Delta S_T$ .

- The decoupling of the magnetic and structural phase transition in  $\text{Tb}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  [64] has been observed in the cooling thermogram as a kink at 108 K.
- The heat capacity measurements in  $\text{Tb}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  and  $\text{Tb}_5\text{Si}_4$  have small anomalies at low temperatures associated to the phase 1:1. This impurity was also detected by Magén et al. [18].

b) The phase transition in the series  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  with concentrations  $x = 0, 0.1, 0.3$  and  $0.4$  have been characterized by thermal and magnetic measurements: the direct determination of the adiabatic temperature change; heat capacity measurements, by heat pulse technique, and cooling and heating thermograms; and magnetization measurements. Moreover, the magnetocaloric effect parameters deduced from  $C_{p,B}$  and  $M(T, B)$ , and the results have been compared with the direct determination.

- MnAs presents a first order transition with hysteresis even for high magnetic field values. The magnetic phase diagram was determined from the heat capacity and the magnetization data, and it agrees with the results obtained by Zieba et al. [66] from the magnetization data and the volume change.
- Compounds with antimonide,  $\text{MnAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ ,  $\text{Mn}_{1.03}\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}$  and  $\text{Mn}_{1.04}\text{As}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}$ , present a first order transition at 0 T with hysteresis around 1 K. This contradicts other authors results. An applied magnetic field smoothes the anomaly, and shifts it to higher temperatures removing the hysteresis. These compositions have a critical magnetic field smaller than 6 T.
- The four compounds studied present giant magnetocaloric effect, reaching huge values between 23 and 27 J/kgK, and between 10 and 12.5 K for a magnetic field increment from 0 to 6 T.
- MnAs presents magnetocaloric effect from a threshold magnetic field 2.5 T, due to the hysteresis, therefore its possibilities of application in magnetic refrigeration decrease. However, the compounds with antimonide have a small hysteresis, 1 K, which disappears when a magnetic field, around 3 T, is applied. Moreover, the three compounds with antimonide present magnetocaloric effect for a magnetic field of 1 T, being its threshold magnetic field smaller than 1 T. These compositions are com-

petitive with  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ , due to its small threshold magnetic field and its giant magnetocaloric effect.

- The most used method to determine the magnetocaloric effect parameters is the Maxwell relation. The results of the four compounds have proved that the Maxwell relation cannot be used in first order transitions with hysteresis. The results of  $\text{MnAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$  using the Maxwell relation are good, and there are no divergences in  $\Delta S_T$ .
- $\Delta S_T$  calculated with Maxwell relation presents a peak which contradicts the thermodynamic principles. This peak is an error due to the determination from  $M(B)_T$  data. The value of the first term in the equation 1.32 has been evaluated, and it has been proved that it is the responsible of the error in  $\Delta S_T$ . This term has its origin in the first order transition at zero magnetic field, which occurs during the measurement.
- The Clausius-Clapeyron equation is not correct for the first order transitions with hysteresis. However, the results are better than the  $\Delta S_T$  values deduced from the Maxwell relation. A new equation has been proposed in order to calculate the isothermal entropy change in a first order transition. The results agree with the direct determination.
- The absolute value of  $\Delta S_T$  in MnAs, which has been calculated with the Clausius-Clapeyron equation, is underestimated when a magnetic field has been increased. For the decreasing magnetic field process, the  $\Delta S_T$  value is overestimated. A first order transition occurs in a metastable state and the right relations are the equations 1.47 and 1.48 considering the hysteresis. For the compounds with  $x = 0.3$  and  $0.4$ , the Clausius-Clapeyron would be right because the hysteresis is very small. The results calculated with the equations 1.47 and 1.48 are within the experimental errors using the Clausius-Clapeyron equation.
- The Bean and Rodbell model, within the frame of the mean field theory, and which takes into account the exchange interaction dependence on interatomic distances, gives a good description of the first order transition from the ferromagnetic to the paramagnetic phase for  $0.1 < x \leq 0.4$ . The  $\eta$  values are higher than 1 and they have been determined from the heat capacity data over the critical point. It has been proved that  $\Delta S_T$  is not very sensitive to  $\eta$  value [73].
- The MnAs magnetic phase diagram was explained by Pytlik and Zieba [74] by means of a theoretical model with two coupled or-



---

der parameters, magnetic and structural. The thermodynamic functions and the magnetocaloric effect have been calculated with the parameters used by Pytlik and Zieba [74]. This model explains the magnetocaloric effect and its dependence on the magnetic field, qualitatively and quantitatively. However, it is not precise in the determination of transition temperatures, because the model is a mean field theory. The transition temperatures for low magnetic fields are not well described.

- c) The compound  $\text{Mn}_3\text{GaC}$  presents a first order phase transition from the antiferromagnetic to the ferromagnetic state at  $T_t = 165$  K; and a second order phase transition to the paramagnetic state at  $T_C = 248$  K. This compound undergoes a big discontinuity in the cell parameter  $a$  [25] upon the first order transition. The vacancies on the C sites,  $\text{Mn}_3\text{GaC}_{1-x}\square_x$ , affect strongly the thermal and magnetic properties [78]. The transition temperature  $T_{t_1}$  deduced from the heat capacity data at 0 T, and the results of [78] allowed us to determine  $x = 0.02$  in the sample studied in this work.
- The magnetocaloric effect for  $T < T_{t_1}$  does not depend on the magnetic field applied in a given temperature range. This agrees with the origin of the anomalous entropy. The anomalous entropy of the transition is mainly due to the different electronic structure in both phases, antiferromagnetic and ferromagnetic states, at the Fermi level. On the other hand, the magnetocaloric effect around the transition at  $T_C$  is linearly dependent on the magnetic field and the initial temperature.
  - The square shape of the magnetocaloric parameters makes this compound very interesting regarding the technical applications. The magnetocaloric effect remains constant over the effective temperature range, independent of the field. The field only enlarges the useful temperature range. This does not occur in compounds with normal magnetocaloric effect.

- d) The thermal and magnetic properties of compound  $\text{Mn}_{1.66}\text{Co}_{0.34}\text{Sb}$  have been studied: the direct measurement of the magnetocaloric effect parameters, heat capacity and magnetization measurements as a function of the magnetic field and the temperature. This compound presents magnetocaloric effect with a different sign in separated temperature ranges. These temperatures ranges are separated by a given temperature, inversion temperature, in which the magnetocaloric effect is zero. The inversion temperature is interesting for technological applications because it is around room temperature, but it is necessary to search for other compounds because the values of  $\Delta S_T$  and  $\Delta T_S$  are small.
- e) The compounds  $\text{Mn}_{1.01}\text{CoSi}_{0.86}\text{Ge}_{0.06}$  and  $\text{MnCoNi}_{0.05}\text{Si}_{0.97}$  have been studied: the direct measurements of the magnetocaloric effect parameters, heat capacity and magnetization measurements.
- Both compounds present inverse magnetocaloric effect in a wide temperature range from 10 K up to  $T_t$  for 9 T. The sign of magnetocaloric effect changes at the inversion temperature, in which the magnetocaloric effect is zero. This temperature is close to room temperature, and it is interesting for technological applications, but the values of  $\Delta S_T$  and  $\Delta T_S$  are small.
  - There is a temperature region, around 100 K, below  $T_t$ , in which the helical - fan transition is induced with low magnetic field, which is interesting for applications, although  $\Delta T_S$  and  $\Delta S_T$  are small.
  - There is a temperature range, close to room temperature, between 240 and 350 K, where both compounds have simultaneously normal and inverse magnetocaloric effect for different increments of magnetic field, this is observed in the adiabatic field cycle at 270 K.
  - The collinear ferromagnetic phase has not been observed in the heat capacity data, at zero and non-zero magnetic field, in magnetization measurements or in neutron diffraction.

# Bibliografía

- [1] E. Warburg, *Ann. Phys. Chem.* 13 (1881) 141.
- [2] Guía de la Convención Marco sobre cambio Climático y el Protocolo de Kyoto (edición revisada, 2005) <http://unfccc.int/>.
- [3] P. Debye, *Ann. Phys.* 81 (1926) 1154.
- [4] W. F. Giaque, A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below  $P$  absolute, *J. Amer. Chem. Soc.* 49 (1927) 1864.
- [5] W. F. Giaque, D. P. MacDougall, Attainment of temperatures below  $P$  Absolute by demagnetization of  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ , *Phys. Rev.* 43 (1933) 768.
- [6] G. V. Brown, Magnetic heat pumping near room temperature, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 3673.
- [7] V. K. Pecharsky, K. A. Gshneidner Jr., Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration, *J. Magn. Magn. Mater.* 200 (1999) 44–56.
- [8] V. K. Pecharsky, K. A. Gshneidner Jr., Giant magnetocaloric effect in  $Gd_5(Si_2Ge_2)$ , *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 4494–4497.
- [9] C. B. Zimm, A. Sternberg, A. G. Jastrab, A. M. Boeder, L. M. Lawton, J. J. Chell, US Patent No. 6526759, 4 Marzo 2003.
- [10] O. Tegus, E. Brück, K. H. J. Buschow, F. R. de Boer, Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications, *Nature* 415 (2002) 150.
- [11] A. M. Tishin, Y. I. Spichkin, The magnetocaloric effect and its applications, Series in Condensed Matter Physics, Institute of Physics - Publishing, 2003.

- [12] F. Pavese, V. M. Malyshev, Routine measurements of specific heat capacity and thermal conductivity of high  $T_c$  superconducting materials in the range 4 – 300K using modular equipment, *Adv. Cryog. Eng.* 40 (1994) 119–124.
- [13] S. Y. Dan'kov, A. M. Tishin, V. K. Pecharsky, K. A. Gshneidner Jr., Experimental device for studying the magnetocaloric effect in pulse magnetic fields, *Rev. Sci. Instrum.* 68 (1997) 2432.
- [14] S. Y. Dan'kov, A. M. Tishin, V. K. Pecharsky, K. A. Gshneidner Jr., Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium, *Phys. Rev. B* 57 (8) (1998) 3478–3490.
- [15] A. O. Pecharsky, K. A. Gshneidner Jr., V. K. Pecharsky, C. E. Schindler, The room temperature metastable/stable phase relationship in the pseudo-binary  $Gd_5Si_4$ - $Gd_5Ge_4$  system, *J. Alloys Compounds* 338 (2002) 126–135.
- [16] W. Choe, V. K. Pecharsky, P. A. O, K. A. Gschneidner Jr., V. G. Young, G. J. Miller, Making and breaking covalent bonds across the magnetic transition in the giant magnetocaloric material  $Gd_5(Si_2Ge_2)$ , *Phys. Rev. Lett.* 84 (20) (2000) 4617–4620.
- [17] V. Provenzano, A. J. Shapiro, R. D. Shull, Reduction of hysteresis losses in the magnetic refrigerant  $Gd_5Ge_2Si_2$  by the addition of iron, *Nature* 429 (2004) 853–857.
- [18] C. Magén, Interplay of structure and magnetism in the magnetocaloric compounds  $R_5(Si_xGe_{1-x})_4$ , Ph.D. thesis, Univesidad de Zaragoza (2005).
- [19] F. Casanova, Magnetocaloric effect in  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$  alloys, Ph.D. thesis, Univesidad de Barcelona (2003).
- [20] C. Ritter, L. Morellon, P. A. Algarabel, C. Magen, M. R. Ibarra, Magnetic and structural phase diagram of  $Tb_5(Si_xGe_{1-x})_4$ , *Phys. Rev. B* 65 (9) (2002) 094405.
- [21] L. Morellon, C. Magen, P. A. Algarabel, M. R. Ibarra, C. Ritter, Magnetocaloric effect in  $Tb_5(Si_xGe_{1-x})_4$ , *Appl. Phys. Lett.* 79 (9) (2001) 1318–1320.
- [22] H. Wada, Y. Tanabe, Giant magnetocaloric effect of  $MnAs_{1-x}Sb_x$ , *Appl. Phys. Lett.* 79 (20) (2001) 3302–3304.

- [23] H. Wada, T. Morikawa, K. Taniguchi, T. Shibata, Y. Yamada, Y. Aki-shige, Giant magnetocaloric effect of  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  in the vicinity of first-order magnetic transition, *Physica B: Condensed Matter* 328 (1-2) (2003) 114–116.
- [24] J. García, J. Bartolomé, D. González, R. Navarro, D. Fruchart, Thermo-physical properties of intermetallic  $\text{Mn}_3\text{MC}$  perovskites.1. Heat-capacity of manganese gallium carbide  $\text{Mn}_3\text{GaC}$ , *J. Chem. Thermodyn.* 15 (11) (1983) 1059–1069.
- [25] D. Fruchart, E. F. Bertaut, F. Sayetat, M. Eddine, R. Fruchart, J. P. Senateur, Magnetic structure of  $\text{Mn}_3\text{GaC}$ , *Solid State Commun.* 8 (2) (1970) 91.
- [26] T. A. Bither, T. J. Swoboda, P. H. L. Walter, P. E. Bierstedt, W. H. Cloud, New modified  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  compositions showing exchange inversion, *J. Appl. Phys.* 33 (3) (1962) 1346.
- [27] J. Engelhardt, M. Asen-Palmer, C. Kleeberg, M. Annaorazov, A. Kattwinkel, K. Barner, E. Gmelin, Field dependent specific heat capacity of  $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$  single crystals, *Phys. Status Solidi B: Basic Research* 211 (2) (1999) 789–799.
- [28] S. Niziol, R. Fruchart, J. P. Senateur, Magnetic-properties of  $\text{CoMnSi}$  and  $\text{CoMnSi}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}$ , *Phys. Status Solidi A: Applied Research* 51 (1) (1979) K23–K27.
- [29] V. Johnson, C. G. Frederick, Magnetic and chrystallographic properties of ternary manganese silicides with ordered  $\text{Co}_2\text{P}$  structure, *Phys. Status Solidi A: Applied Research* 20 (1) (1973) 331–335.
- [30] V. K. Pecharsky, K. A. Gshneidner Jr., Tunable magnetic regenerator alloys with a giant magnetocaloric effect for magnetic refrigeration from 20 to 290 K, *Appl. Phys. Lett.* 70 (24) (1997) 3299–3301.
- [31] O. Tegus, Novel materials for magnetic refrigeration, Ph.D. thesis, Universidad de Amsterdam (2003).
- [32] F. Hu, B. Shen, J. Sun, G. Wu, Large magnetic entropy change in a heusler ally  $\text{Ni}_{52.6}\text{Mn}_{23.1}\text{Ga}_{24.3}$  single crystal, *Phys.Rev. B* 64 (2001) 132412.
- [33] S. Fujieda, A. Fujita, K. Fukamichi, Large magnetocaloric effect in  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  itinerant-electron metamagnetic compounds, *Appl. Phys. Lett.* 81 (7) (2002) 1276–1278.

- [34] X. X. Zhang, J. Tejada, Y. Xin, F. Sun, K. W. Wong, X. Bohigas, Magnetocaloric effect in  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_\delta$  and  $\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_\delta$  bulk materials, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 3596–3598.
- [35] V. K. Pecharsky, K. A. Gshneidner Jr., Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 565.
- [36] H. B. Callen, *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, John Wiley and Sons, 1985.
- [37] C. P. Bean, D. S. Rodbell, Magnetic disorder as a first-order phase transformation, *Phys. Rev.* 126 (1) (1962) 104.
- [38] M. Kuepferling, C. P. Sasso, V. Basso, L. Giudici, An isothermal Peltier cell calorimeter for measuring the magnetocaloric effect, *IEEE Trans. Magn.* 43 (6) (2007) 2764–2766.
- [39] A. Cezairliyan, *Cindas Data Series on Material Properties, Vol I-2 Specific Heat of Solids.*, Hemisphere Publishing Corporation, 1988.
- [40] H. C. Thacher Jr., Rational approximations for the Debye functions, *J. Chem. Phys.* 32 (1959) 638.
- [41] W. Dagula, O. Tegus, B. Fuquan, L. Zhang, P. Z. Si, M. Zhang, E. Brück, F. R. de Boer, K. H. J. Buschow, Magnetic-entropy change in  $\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x$  compounds, *IEEE Trans. Magn.* 41 (10) (2005) 2778–2780.
- [42] <http://wzar.unizar.es/invest/sai/exafs/exafs.html>.
- [43] <http://www-llb.cea.fr/fullweb>.
- [44] [http://wzar.unizar.es/invest/sai/mic\\_ele/mic\\_ele.html](http://wzar.unizar.es/invest/sai/mic_ele/mic_ele.html).
- [45] <http://www.qdusa.com/>.
- [46] [http://wzar.unizar.es/invest/sai/ins\\_ele/ins\\_ele.html](http://wzar.unizar.es/invest/sai/ins_ele/ins_ele.html).
- [47] R. Bachmann, F. J. DiSalvo Jr, T. H. Gedalle, R. L. Greene, R. E. Howard, C. King, H. C. Kirsch, K. Lee, R. E. Schwall, H. U. Thomas, R. B. Zubeck, Heat capacity measurements on small samples at low temperatures, *Rev. Sci. Instrum.* 43 (2) (1972) 205–213.
- [48] J. C. Lashley, M. F. Hundley, A. Migliori, J. L. Sarrao, P. G. Pagliuso, T. W. Darling, M. Jaime, J. C. Cooley, W. L. Hults, L. Morales, D. J. Thoma, J. L. Smith, J. Boerio-Goates, B. F. Woodfield, G. R. Stewart,

- R. A. Fisher, N. E. Philips, Critical examination of heat capacity measurements made on a quantum design physical property measurement system, *Cryogenics* 43 (2003) 369–378.
- [49] [http://www.unizar.es/icma/depart/O8\\_atd.htm](http://www.unizar.es/icma/depart/O8_atd.htm).
- [50] L. L. Sparks, R. L. Powell, W. J. Hall, Reference tables for low-temperature thermocouples, *Natl. Bur. Stan.* 124 (1972) .
- [51] E. Natividad, Memoria de licenciatura, Universidad de Zaragoza.
- [52] [www.lakeshore.com](http://www.lakeshore.com).
- [53] <http://www.lakeshore.com/temp/sen/crtddn.html>.
- [54] G. T. Furukawa, T. B. Douglas, R. E. McCoskey, D. C. Ginnings, Thermal properties of Aluminum Oxide from 0 to 1200 K, *J. Res. Natl. Bur. Stan.* 47 (2) (1956) 67–82.
- [55] G. T. Furukawa, W. G. Saba, M. L. Reilly, Critical analysis of the heat capacity data of the literature and evaluation of thermodynamic properties of copper, silver and gold from 0 to 300 K, *National Standard Reference Data Series-National Bureau of Standards* 18 (1968) .
- [56] H. H. Sample, J. L. Neuringer, L. G. Rubin, Low temperature thermometry in high magnetic fields. III. Carbon resistors (0.5-4.2 K); thermocouples, *Rev. Sci. Instrum.* 45 (1) (1974) 64–73.
- [57] H. Alms, R. Tillmanns, S. Roth, Magnetic-field-induced temperature error of some low-temperature thermometers, *J. Phys. E:Sci. Instrum.* 12 (1979) 62–66.
- [58] K. Nara, H. Kato, M. Okaji, Magneto-resistance of a highly stable industrial-grade platinum resistance thermometer between 20 and 24K, *Cryogenics* 31 (1991) 16–20.
- [59] B. L. Brandt, D. W. Liu, L. G. Rubin, Low temperature thermometry in high magnetic fields. VII. Cernox<sup>TM</sup> sensors to 32 T, *Rev. Sci. Instrum.* 70 (1) (1999) 104–110.
- [60] K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky, A. O. Pecharsky, V. V. Ivtchenko, E. M. Levin, The non-perovskite  $R_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$  phases, *J. Alloys Compounds* 303-304 (2000) 214–222.
- [61] H. Huang, A. O. Pecharsky, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Preparation, crystal structure and magnetocaloric properties of  $\text{Tb}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ , *Advances in Cryogenic Engineering* 48 (2003) 11–18.

- [62] L. Morellon, Z. Arnold, C. Magen, C. Ritter, O. Prokhnenko, Y. Skorokhod, P. A. Algarabel, M. R. Ibarra, J. Kamarad, Pressure enhancement of the giant magnetocaloric effect in  $\text{Tb}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ , *Phys. Rev. Lett.* 93 (13) (2004) 137201.
- [63] P. Schobinger-Papamantellos, K. H. J. Buschow, Magnetic structure changes observed by neutron diffraction in the system  $\text{TbGe}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $0.4 \leq x \leq 1.0$ ), *J. Magn. Magn. Mater.* 71 (1988) 134.
- [64] L. Morellon, C. Ritter, C. Magen, P. A. Algarabel, M. R. Ibarra, Magnetic-martensitic transition of  $\text{Tb}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  studied with neutron powder diffraction, *Phys. Rev. B* 68 (2) (2003) 024417.
- [65] C. Magen, P. A. Algarabel, L. Morellon, J. P. Araujo, C. Ritter, M. R. Ibarra, A. M. Pereira, J. B. Sousa, Observation of a griffiths-like phase in the magnetocaloric compound  $\text{Tb}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ , *Phys. Rev. Lett.* 96 (16) (2006) 167201.
- [66] A. Zieba, Y. Shapira, S. Foner, Magnetic phase-diagram of  $\text{MnAs}$  - effect of magnetic field on structural and magnetic transitions, *Phys. Lett. A* 91 (5) (1982) 243–245.
- [67] N. Menyuk, J. A. Kafalas, K. Dwight, J. B. Goodenough, Effects of pressure on magnetic properties of  $\text{MnAs}$ , *Phys. Rev.* 177 (2) (1969) 942.
- [68] F. Ishikawa, K. Koyama, K. Watanabe, T. Asano, H. Wada, Structural transformation of  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  under high magnetic fields, *Mater. Trans.* 45 (2) (2004) 311–314.
- [69] T. Morikawa, H. Wada, Effect of deviation from stoichiometry on magnetic and magnetocaloric properties in  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ , *J. Magn. Magn. Mater.* 272 (2004) E583–E584.
- [70] T. Morikawa, H. Wada, R. Kogure, S. Hirosawa, Effect of concentration deviation from stoichiometry on the magnetism of  $\text{Mn}_{1+\delta}\text{As}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ , *J. Magn. Magn. Mater.* 283 (2-3) (2004) 322–328.
- [71] H. Wada, C. Funaba, T. Asano, Effects of heat treatment on the magnetic phase transition and magnetocaloric properties of  $\text{Mn}_{1+\delta}\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x$ , *Mater. Trans.* 47 (3) (2006) 486–491.
- [72] J. B. Goodenough, J. A. Kafalas, High-pressure study of first-order phase transition in  $\text{MnAs}$ , *Phys. Rev.* 157 (2) (1967) 389.



- [73] P. von Ranke, N. de Oliveira, S. Gama, Theoretical investigations on giant magnetocaloric effect in  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ , *Phys. Lett. A* 320 (4) (2004) 302–306.
- [74] L. Pytlik, A. Zieba, Magnetic phase-diagram of MnAs, *J. Magn. Magn. Mater.* 51 (1-3) (1985) 199–210.
- [75] H. J. Krokoszinski, C. Santandrea, E. Gmelin, K. Barner, Specific-heat anomaly connected with a high-spin low-spin transition in metallic  $\text{MnAs}_{1-x}\text{P}_x$  crystals, *Phys. Status Solidi B: Basic Research* 113 (1) (1982) 185–195.
- [76] R. W. De Blois, D. S. Rodbell, Magnetic first-order phase transition in single-crystal MnAs, *Phys. Rev.* 130 (4) (1963) 1347.
- [77] M. Dorfler, K. Barner, Elastic-constants of MnAs, *Phys. Status Solidi A: Applied Research* 17 (1) (1973) 141–148.
- [78] J. P. Bouchaud, Magnetic and structural properties of manganese carbonitrides and perovskites  $\text{Mn}_3\text{GaC}$  and  $\text{Mn}_3\text{GaN}$ , *Ann. Chim.* 3 (1) (1968) 81.
- [79] K. Kamishima, M. I. Bartashevich, T. Goto, M. Kikuchi, T. Kanomata, Magnetic behavior of  $\text{Mn}_3\text{GaC}$  under high magnetic field and high pressure, *J. Phys. Soc. Jpn.* 67 (5) (1998) 1748–1754.
- [80] K. Kamishima, T. Goto, H. Nakagawa, N. Miura, M. Ohashi, N. Mori, T. Sasaki, T. Kanomata, Giant magnetoresistance in the intermetallic compound  $\text{Mn}_3\text{GaC}$ , *Phys. Rev. B* 63 (2001) 024426.
- [81] T. Kaneko, T. Kanomata, K. Shirakawa, Pressure effect on the magnetic transition-temperatures in the intermetallic compounds  $\text{Mn}_3\text{GaC}$ ,  $\text{Mn}_3\text{ZnC}$  and  $\text{Mn}_3\text{SnC}$ , *J. Phys. Soc. Jpn.* 56 (11) (1987) 4047–4055.
- [82] T. Kanomata, H. Yasui, H. Yoshida, T. Kaneko, The pressure effect on transition-temperature of  $\text{Mn}_3\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}$ ,  $\text{Mn}_3\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{C}$ , *J. Magn. Magn. Mater.* 70 (1-3) (1987) 263–264.
- [83] T. Tohei, H. Wada, T. Kanomata, Negative magnetocaloric effect at the antiferromagnetic to ferromagnetic transition of  $\text{Mn}_3\text{GaC}$ , *J. Appl. Phys.* 94 (3) (2003) 1800–1802.
- [84] D. Batchelder, R. O. Simmons, Lattice constants and thermal expansivities of silicon and of calcium fluoride between  $6^\circ$  and  $322^\circ$ , *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 2324–2329.

- [85] T. Kanomata, H. Ido, Magnetic transitions in  $\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{Sb}$  ( $\text{M} = 3\text{D}$  metals), *J. Appl. Phys.* 55 (6) (1984) 2039–2041.
- [86] C. Blaauw, G. R. Mackay, W. Leiper, Magnetic structures on  $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$ , *Physica B* 86-88 (1977) 885–886.
- [87] W. H. Cloud, T. A. Bither, T. J. Swoboda, Exchange inversion in  $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ , *J. Appl. Phys.* 32 (3) (1961) S55.
- [88] M. Ohashi, Y. Yamauchi, T. Kanomata, Neutron-diffraction studies of the ferrimagnetic antiferromagnetic phase-transition in cobalt modified  $\text{Mn}_2\text{Sb}$ , *J. Magn. Magn. Mater.* 104 (1992) 925–926.
- [89] F. J. Darnell, H. S. Jarrett, W. H. Cloud, X-ray and magnetization studies of Cr-modified  $\text{Mn}_2\text{Sb}$ , *Phys. Rev.* 130 (2) (1963) 647.
- [90] C. Kittel, Model of exchange-inversion magnetization, *Phys. Rev.* 120 (2) (1960) 335–342.
- [91] N. V. Baranov, Y. A. Khrulev, M. I. Bartashevich, T. Goto, H. A. Katori, G. Hilscher, W. Perthold, On the nature of the first-order magnetic phase-transitions in modified  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  compounds, *J. Magn. Magn. Mater.* 140 (1995) 1543–1544.
- [92] J. H. Wijngaard, C. Haas, R. A. Degroot, Ferrimagnetic-antiferromagnetic phase-transition in  $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$  - electronic-structure and electrical and magnetic-properties, *Phys. Rev. B* 45 (10) (1992) 5395–5405.
- [93] A. E. Austin, W. H. Cloud, E. Adelson, Magnetic structures of chromium-modified  $\text{Mn}_2\text{Sb}$ , *Phys. Rev.* 131 (4) (1963) 1511.
- [94] J. Todorovic, A. Szytula, Z. Tomkowicz, J. Stoch, A. Zieba, Magnetic phase-transition of  $\text{Mn}_{1.88}\text{Cr}_{0.12}\text{Sb}$ , *Solid State Commun.* 45 (8) (1983) 693–695.
- [95] H. S. Jarrett, Mechanism of ferrimagnetic to antiferromagnetic transition in  $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ , *Phys. Rev. A: General Physics* 134 (4A) (1964) A942.
- [96] T. Kanomata, T. Ito, Y. Hasebe, H. Yoshida, T. Kaneko, Pressure effect on magnetic transition-temperature of  $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Sb}$ , *J. Magn. Magn. Mater.* 90-1 (1990) 719–720.
- [97] T. Kanomata, Y. Hasebe, T. Ito, H. Yoshida, T. Kaneko, Pressure effect on magnetic transition-temperature and magnetic phase diagram of  $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Sb}$ , *J. Appl. Phys.* 69 (8) (1991) 4642–4644.

- [98] T. Suzuki, T. Kanomata, H. Yoshida, T. Kaneko, Thermal-expansion and pressure effect on magnetic transition  $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Sb}$ , *J. Appl. Phys.* 67 (9) (1990) 4816–4817.
- [99] M. I. Bartashevich, T. Goto, T. Tomita, N. V. Baranov, S. V. Zemlyanski, G. Hilscher, H. Michor, AF-FRI metamagnetic transition in itinerant  $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Sb}$  system: high-field and high-pressure effects, *Physica B: Condensed Matter* 318 (2-3) (2002) 198–210.
- [100] S. Niziol, H. Binczycka, A. Szytula, J. Todorovic, R. Fruchart, J. P. Senateur D. Fruchart, Magnetic-structure of  $\text{MnCoSi}$ , *Phys. Status Solidi A: Applied Research* 45 (2) (1978) 591–597.
- [101] S. Niziol, R. Fruchart, J. P. Senateur, Magnetic-properties of the  $\text{CoMnSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  system, *J. Magn. Magn. Mater.* 15-18 (1980) 481–482.
- [102] S. Niziol, R. Zach, J. P. Senateur, J. Beille, Pressure-dependence of the magnetic transition-temperature of the  $\text{CoMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$  system, *J. Magn. Magn. Mater.* 79 (3) (1989) 333–337.
- [103] P. J. Webster, Magnetic and chemical order in heusler alloys containing cobalt and manganese, *J. Phys. Chem. Solids* 32 (1971) 1221–1231.
- [104] M. Kawakami, Y. Kasmatsu, H. Ido, Temperature and pressure dependence of NMR frequencies in ferromagnetic heusler alloys containing cobalt and manganese, *J. Magn. Magn. Mater.* 70 (1987) 265–267.
- [105] K. G. Sandeman, R. Daou, S. Ozcan, J. H. Durrell, N. D. Mathur, D. J. Fray, Negative magnetocaloric effect from highly sensitive metamagnetism in  $\text{CoMnSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ , *Phys. Rev. B* 74 (22) (2006) 224436.

ISBN 978-84-7733-990-8



9 788477 339908



Prensas Universitarias de Zaragoza

