



UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA. FACULTAD DE CIENCIAS.
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA

TRABAJO FIN DE GRADO

**ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES
MAGNETOTÉRMICAS DE MATERIALES
COMPUESTOS BASADOS EN MOLÉCULAS
MAGNÉTICAS Y CARBONO PARA
APLICACIONES CRIOGÉNICAS**

Autor:

Javier Azara Egea

Directores:

Marco Evangelisti

Olivier Roubeau

Índice

1	Introducción y objetivos	1
1.1	Efecto magnetocalórico	2
1.2	Síntesis	3
1.3	Objetivos	3
2	Caracterización química	4
2.1	Análisis termogravimétrico	4
2.2	Microscopía de transmisión electrónica	5
3	Caracterización magnética	7
4	Caracterización térmica	12
4.1	Capacidad calorífica	13
4.1.1	Caracterización completa del efecto magnetocalórico	16
4.2	Conductividad térmica	19
5	Conclusiones	22
	Bibliografía	24

1 Introducción y objetivos

La refrigeración magnética es un procedimiento que está siendo ampliamente estudiado en la actualidad como un posible sustituto a los sistemas de refrigeración basados en helio líquido. Esto se debe a que, al contrario de lo que sucede con los sistemas basados en helio líquido, los procedimientos de refrigeración magnética con materiales moleculares se pueden llevar a cabo en ausencia de gravedad, de modo que para aplicaciones en el ámbito aeroespacial resultan interesantes. Otro motivo, y seguramente más importante que el anterior, es que los equipos basados en helio líquido son de un coste económico muy elevado y por lo tanto no es viable su crecimiento como refrigerantes a muy bajas temperaturas, debido a la creciente escasez de las reservas de 4He y en particular de su isótopo el 3He .

Los estudios llevados a cabo sobre materiales magnéticos moleculares que presentan un efecto magnetocalórico (fenómeno físico que se describe en la Sección 1.1) que aparentemente podría resultar apropiado a la hora de desarrollar aplicaciones criogénicas debido a la gran magnitud del mismo concluyen un importante resultado. A pesar de que el efecto magnetocalórico en este tipo de materiales es elevado, existe un problema que dificulta su practicidad. Este problema se relaciona con la baja conductividad térmica que estos materiales presentan.

De este problema surge la necesidad de estudiar diferentes materiales que puedan solucionarlo. Es por ello que se han elegido compuestos basados en carbono, como el óxido de grafeno (GO , del inglés *Graphene Oxide*) o los nanotubos de carbono multipared ($MWCNT$, del inglés *Multi Walled Carbon Nanotubes*), y que contengan también un alto contenido en gadolinio (debido a su elevado spin atómico y a su limitada anisotropía) para así obtener materiales que sean capaces tanto de enfriarse magnéticamente a muy bajas temperaturas como de transmitir su temperatura al material que se desee enfriar. Algunos de estos materiales han sido ampliamente estudiados, como el acetato de gadolinio. Sin embargo, algunas propiedades intrínsecas del material (principalmente la conductividad térmica en el rango de bajas temperaturas) hacían que dichos materiales no fuesen tan eficaces como se esperaba para el propósito que habían sido diseñados [1].

El material magnético molecular que se va a estudiar es el formiato de gadolinio, cuya composición química es $Gd^{(III)}(HCOO)_3$, debido a que los resultados obtenidos acerca de sus propiedades en estudios previos [2] indican que posee propiedades magnetotérmicas adecuadas para ser utilizado como refrigerante magnético molecular.

Debido a las características químicas del tipo de materiales que se analizarán a lo largo de todo el estudio, es muy importante tener una información precisa acerca de su composición química, ya que esta composición será necesaria para la correcta caracterización de algunas propiedades físicas relevantes para el estudio.

1.1 Efecto magnetocalórico

La descripción del efecto magnetocalórico se lleva a cabo desde el punto de vista de la termodinámica, mediante la relación entre las variables M (magnetización) y H (campo magnético) con S_m (entropía) y T (temperatura). Estas variables se relacionan a través de la siguiente relación de Maxwell.

$$\left(\frac{\partial S_m(T, H)}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H \quad (1)$$

Cuando un material es sometido a la aplicación de un campo magnético, la entropía magnética del material varía conforme el campo aplicado cambia el orden magnético del material. El efecto magnetocalórico se entiende gráficamente a través de la Figura 1, en la que el material se asume paramagnético y en un estado inicial $A(T_i, H_i)$ con temperatura T_i bajo un campo aplicado H_i .

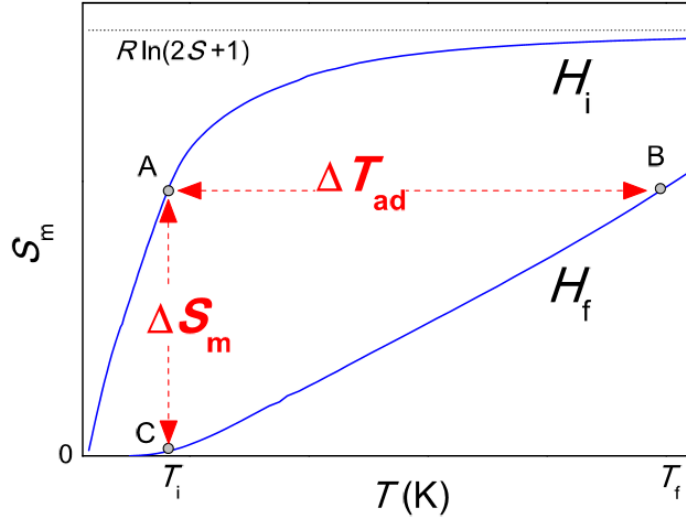


Figura 1: Representación de ΔT_{ad} y de ΔS_m para el caso de un material paramagnético con spin molecular S . Se representa la entropía magnética molar como función de la temperatura para campos magnéticos $H_f > H_i$. [3]

Bajo condiciones adiabáticas, es decir, cuando la entropía total del sistema se mantiene constante durante la variación del campo magnético aplicado, el cambio en la entropía magnética debe ser compensado con el cambio en la entropía asociada a la red cristalina, obteniéndose como resultado una variación en la temperatura del material. Esto significa que la variación adiabática del campo magnético ($H_i \rightarrow H_f$) lleva al sistema a un estado $B(T_f, H_f)$ con un cambio de temperatura asociado $\Delta T_{ad} = T_f - T_i$.

En el caso de que la variación del campo se produzca de manera isoterma, el sistema evoluciona a un estado $C(T_i, H_f)$, lo cual implica un cambio en la entropía magnética del sistema ΔS_m .

Tanto la variación de temperatura en un proceso adiabático ΔT_{ad} como la variación de entropía en un proceso isoterma ΔS_m , son parámetros característicos del efecto magnetocalórico. Uno de los objetivos del estudio es la caracterización de ambos parámetros para obtener la información completa del efecto magnetocalórico.

1.2 Síntesis

El formiato de gadolinio $Gd(HCOO)_3$ se ha obtenido por procedimientos similares a los descritos en [2].

El material compuesto $MWCNT + [Gd(HCOO)_3]$ se ha obtenido de manera análoga al compuesto $MWCNT + [Gd_2Ac]$, cuya síntesis se detalla en [1]. El material compuesto $GO + [Gd(HCOO)_3]$ se ha obtenido de manera similar, reemplazando la dispersión acuosa de nanotubos de carbono oxidados por una dispersión acuosa de óxido de grafeno comercial (Aldrich).

1.3 Objetivos

- Preparar materiales compuestos basados en $Gd(HCOO)_3$ con GO o $MWCNT$.
- Medir y analizar el efecto magnetocalórico del compuesto de $MWCNT + [Gd(HCOO)_3]$, con medidas tanto de imanación como de capacidad calorífica.
- Medir y analizar la conductividad térmica del $Gd(HCOO)_3$ hasta el rango de muy bajas temperaturas.

2 Caracterización química

El conocimiento riguroso de las propiedades tanto químicas como físicas es fundamental en el análisis de materiales para conocer adecuadamente cómo es el material que se ha sintetizado y para llevar a cabo un posterior análisis e interpretación correctos de los datos medidos experimentalmente.

Por este motivo, se han empleado diversos procedimientos de medida de propiedades concretas con el objetivo de obtener una caracterización suficientemente completa del material de estudio para así obtener unas conclusiones acerca del mismo lo más acertadas posibles.

Es importante destacar que la caracterización ha sido llevada a cabo para el compuesto basado en nanotubos de carbono y formiato de gadolinio, ya que como se explicará en secciones posteriores, es el compuesto cuyos resultados han sido más satisfactorios.

El $Gd(HCOO)_3$ es un material que ya ha sido estudiado previamente de manera aislada, es decir, sin encontrarse unido a nanotubos de carbono. En la Figura 2 se muestra la estructura a nivel molecular de este material.

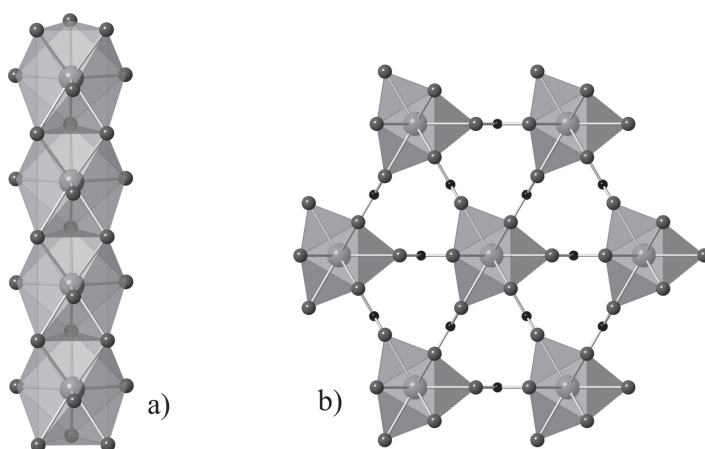


Figura 2: Estructura del $Gd(HCOO)_3$ paralela (a) y perpendicular (b) al eje c . Código de colores: Gd gris claro, O gris oscuro, C negro. Los átomos de hidrógeno no se han representado para mejorar la claridad del esquema. [2]

2.1 Análisis termogravimétrico

La importancia de este análisis radica en la necesidad de conocer la proporción de masa magnética que existe en la muestra. Este estudio se basa en medir la masa de una muestra en función de la temperatura en atmósfera controlada, que en este caso es aire seco. Los cambios que se producen en la masa de la muestra corresponden a cambios en la composición de la misma. En el caso del compuesto de $MWCNT + [Gd(HCOO)_3]$, la descomposición térmica se corresponde principalmente con la parte orgánica de la

molécula y con los nanotubos de carbono.

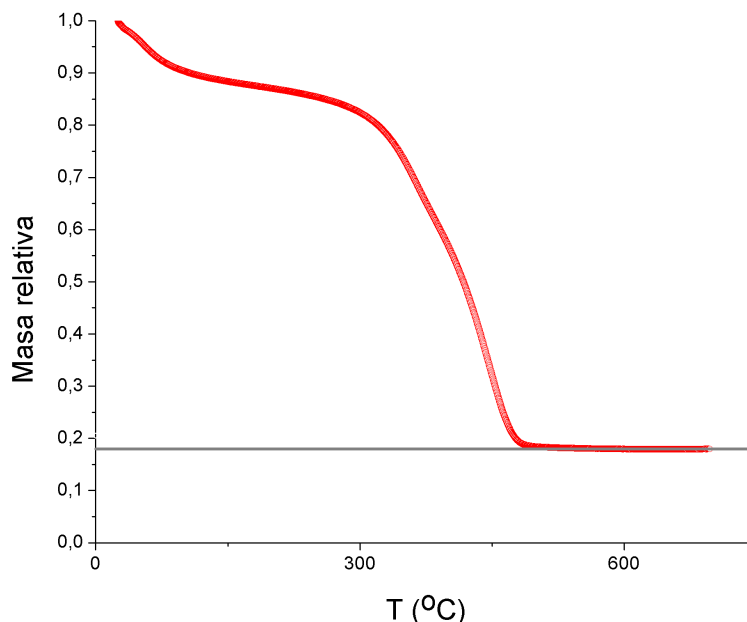


Figura 3: Análisis termogravimétrico del compuesto $MWCNT + [Gd(HCOO)_3]$. Según se ve, a unas temperaturas de en torno a $600^\circ C$ solamente queda el residuo formado por el óxido de gadolinio.

Este resultado nos indica la proporción de óxido de gadolinio Gd_2O_3 que queda de la muestra inicial. El conocimiento de que el óxido de gadolinio es el residuo del análisis termogravimétrico se basa en un análisis por difracción de rayos X. A partir de la proporción de Gd_2O_3 se puede obtener la proporción de gadolinio en la muestra inicial de $MWCNT + [Gd(HCOO)_3]$.

Para obtener esta proporción se tendrá en cuenta que, en términos de masa, el $Gd^{(III)}$ supone el 86,8 % del total de Gd_2O_3 , que es el material que queda como residuo del análisis termogravimétrico.

El valor obtenido para la proporción de Gd_2O_3 en la muestra inicial es de un 17,4 %. Esto implica que la proporción de gadolinio es de un 15 %, dato que será útil para comparar con el valor que se obtenga indirectamente a partir de las medidas magnéticas.

2.2 Microscopía de transmisión electrónica

Para terminar la parte de la caracterización química del compuesto, es útil llevar a cabo una prueba de microscopía de transmisión electrónica para obtener algunas imágenes de la muestra en sí a una escala nanométrica, en la cual se podrán apreciar una serie de características.

Las conclusiones que se extraen del análisis por microscopía de transmisión electrónica son las siguientes.

Los nanotubos de carbono no se encuentran dañados debido a la reacción con el $Gd(HCOO)_3$ debido a que tienen la misma apariencia que los nanotubos oxidados, como se puede ver en la Figura 4 en la imagen con menos aumentos en la estructura multipared, en la que se aprecian algunos finales abiertos de nanotubos con círculos concéntricos.

No existen cristales ni agregados de un material rico en Gd , ya que estos se verían más oscuros debido a la mayor densidad electrónica que estos átomos poseen con respecto a los demás elementos presentes en la muestra, lo que significa que el $Gd(HCOO)_3$ está adherido a los nanotubos de manera molecular o en todo caso con un espesor muy pequeño.

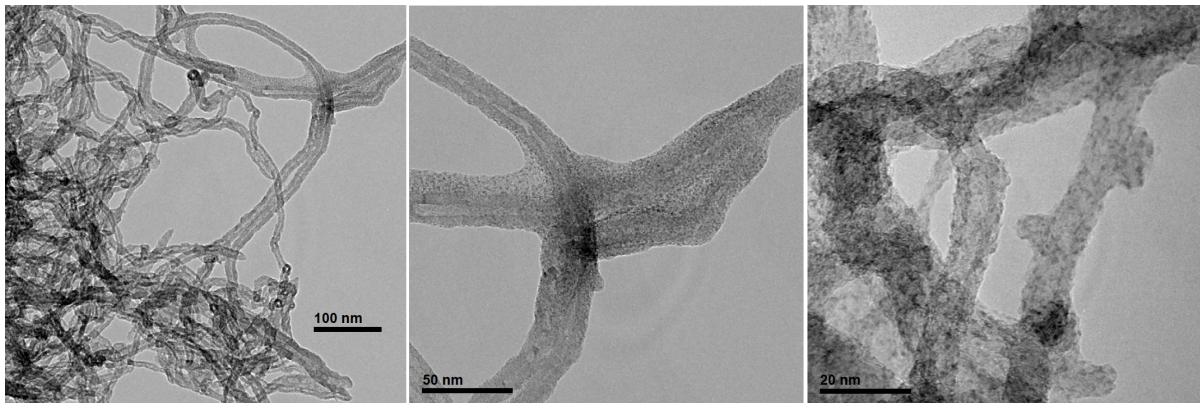


Figura 4: Imágenes obtenidas por microscopía de transmisión electrónica del $MWCNT + [Gd(HCOO)_3]$. En ellas se aprecia a escala nanométrica la estructura interna del material.

Además hay que destacar que mediante un análisis de espectroscopía de rayos X se confirma la presencia de Gd .

3 Caracterización magnética

Puesto que el efecto magnetocalórico, como se ha visto en la Sección 1.1, se puede caracterizar a través de la variación de la entropía magnética ΔS_m en un proceso isotermo bajo un campo magnético aplicado, es necesario llevar a cabo un análisis completo de este parámetro. Para abordar este estudio con la mayor fiabilidad posible, es necesario conocer las proporciones de $Gd(HCOO)_3$ y de nanotubos de carbono existentes en el material.

La caracterización del material que se ha realizado por las técnicas vistas en la sección anterior, siendo la de mayor relevancia para esta parte del estudio el análisis termogravimétrico, nos ha aportado los datos necesarios para realizar el tratamiento de las medidas experimentales llevadas a cabo. La caracterización del material será complementada, a su vez, por las medidas de imanación que se presentarán a continuación.

Una forma de caracterizar el efecto magnetocalórico de manera indirecta es por medio de la medida de la imanación frente al campo aplicado a temperatura constante. Al realizar estas medidas para diferentes valores de la temperatura, como se verá más adelante, será posible obtener la variación de la entropía magnética en función de la temperatura.

La caracterización complementaria en cuanto a la composición en masa magnética del compuesto de $MWCNT + [Gd(HCOO)_3]$ se basa en normalizar los resultados obtenidos del momento magnético de tal forma que la magnetización por molécula magnética tienda a $7\mu_B$. Esto se debe a que el momento magnético de un ion paramagnético viene dado por:

$$\mu = g\mu_B J \quad (2)$$

Donde μ_B es el magnetón de Bohr, J es el momento angular total, y g es el factor de Landé, que se obtiene a partir del spin y el momento angular orbital de un átomo a través de la siguiente expresión:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (3)$$

En el caso del gadolinio se tiene que $S = 7/2$ y $L = 0$, de modo que $J = 7/2$, y el factor de Landé vale $g = 2$. De este modo, en unidades del magnetón de Bohr, la magnetización tiene que saturar en $7\mu_B$ para una molécula de gadolinio bajo la aplicación de un campo magnético elevado a bajas temperaturas. Esto último se debe a que un material paramagnético orienta sus espines en la dirección del campo magnético aplicado. Existe un compromiso entre campo magnético y temperatura debido a que la proporción de espines $7/2$ con respecto a la muestra viene dada por:

$$\frac{N_{7/2}}{N_{total}} = \frac{e^{\frac{7\mu_B B}{k_B T}}}{\sum_{gJ=-7}^7 e^{\frac{gJ\mu_B B}{k_B T}}} \quad (4)$$

Si el campo magnético aplicado es lo suficientemente alto y las temperaturas suficientemente bajas, todos los espines se orientarán según la dirección del campo aplicado, con lo que $N_{7/2}/N_{total} = 1$ y la magnetización por molécula magnética saturará a $\mu = 7\mu_B$. Para valores de $H = 50kOe$, $T = 1,3K$ se considera que la magnetización ya ha saturado para el caso del *Gd* (ver Figura 17).

De este modo se obtiene el porcentaje de masa magnética del compuesto, parámetro necesario para conocer la composición del material, puesto que la masa magnética se corresponde con el formiato de gadolinio ya que los compuestos basados en carbono no poseen propiedades magnéticas apreciables. A continuación se muestran los resultados experimentales para dos materiales diferentes.

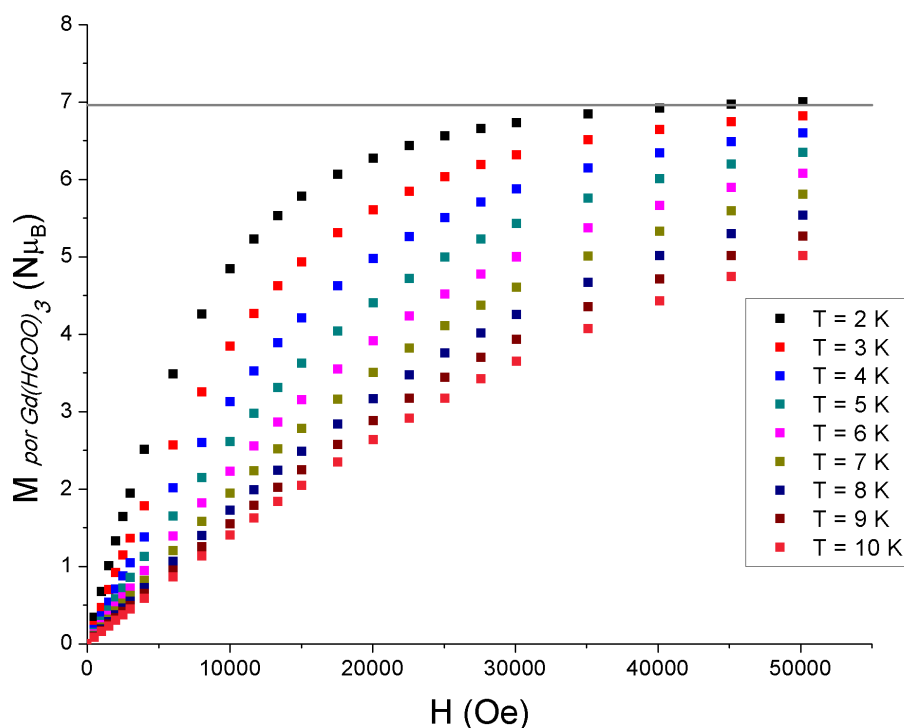


Figura 5: Representación obtenida de la magnetización normalizada en unidades del magnetón de Bohr frente al campo aplicado sobre la muestra de nanotubos de carbono y formiato de gadolinio en Oersted. Cada curva se ha medido para una temperatura diferente, de modo que se han obtenido 9 isothermas. El porcentaje de masa magnética con respecto al compuesto de $MWCNT + [Gd(HCOO)_3]$ obtenido es del 22,2%

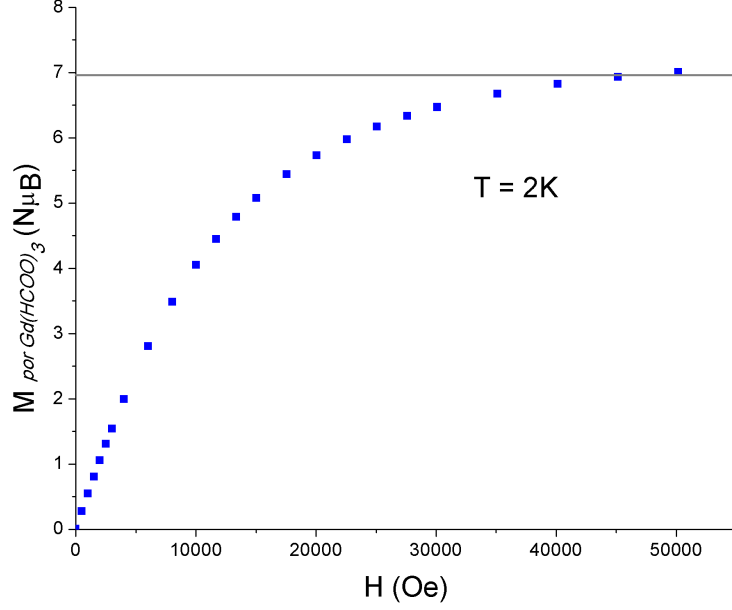


Figura 6: Representación obtenida de la magnetización normalizada en unidades del magnetón de Bohr frente al campo aplicado sobre la muestra de óxido de grafeno (*GO*) y formiato de gadolinio en Oersted. La isoterma representada se ha medido para una temperatura de 2K. El porcentaje de masa magnética obtenido es del 5,9 %

A partir de la composición química del formiato de gadolinio y del porcentaje de masa magnética obtenido en el caso del compuesto de $MWCNT + [Gd(HCOO)_3]$ se puede extraer el porcentaje de gadolinio en la muestra. Para obtener este valor, como se ha mencionado antes, es necesario normalizar la curva de $M(H, T)$ a $7\mu_B$ para valores de $T = 2K$, $H = 50kOe$. Para llevar a cabo esta normalización se tendrá en cuenta que, a partir de la Figura 18, se puede extraer que M satura a $M = 0,284emu$. Haciendo el cambio de unidades correspondiente a través de un factor k dado por:

$$k = \frac{\text{Peso molecular } [g \cdot \text{mol}^{-1}]}{\mu_B [\text{erg} \cdot G^{-1}] \cdot N_A [\text{mol}^{-1}] \cdot \text{masa } [g]} \quad (5)$$

El resultado del producto del valor de magnetización saturada M_{sat} por el factor k debería ser $7\mu_B$ si el total de la muestra correspondiese a masa magnética. Puesto que al ser el material un compuesto formado por nanotubos de carbono y formiato de gadolinio, el valor que se obtendrá del producto $M_{sat} \cdot k$ será menor que 7. En este caso concreto se tiene:

$$M_{sat} \cdot k = 1,53\mu_B \quad (6)$$

Esto indica que, el porcentaje de masa magnética del compuesto es $1,53/7 = 22\%$. A partir de este valor y de forma análoga a como se obtuvo el porcentaje de Gd con respecto al Gd_2O_3 en la Sección 2.1, se llega al resultado de que el porcentaje en masa de Gd en el compuesto es de un 12%. Este valor es inferior al obtenido mediante el análisis termogravimétrico, aunque da una idea aproximada del porcentaje de Gd en el compuesto.

Como se puede observar a partir de las Figuras 5 y 6, el porcentaje de masa magnética en el compuesto de óxido de grafeno es aproximadamente 4 veces más bajo que el del compuesto de nanotubos. Por tanto, será este último el material con el que se seguirán llevando a cabo las medidas tanto magnéticas como térmicas.

A partir de los datos experimentales expuestos en esta sección se puede obtener la relación buscada entre la variación de entropía magnética y la temperatura utilizando (1). Y dado que las curvas representadas en la gráfica anterior son isotermas, se llega a la siguiente ecuación para obtener la entropía magnética en función de la temperatura y la variación de campo magnético:

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial H} \right)_H dH \quad (7)$$

Aplicando esta ecuación sobre los datos experimentales se obtiene la siguiente representación.

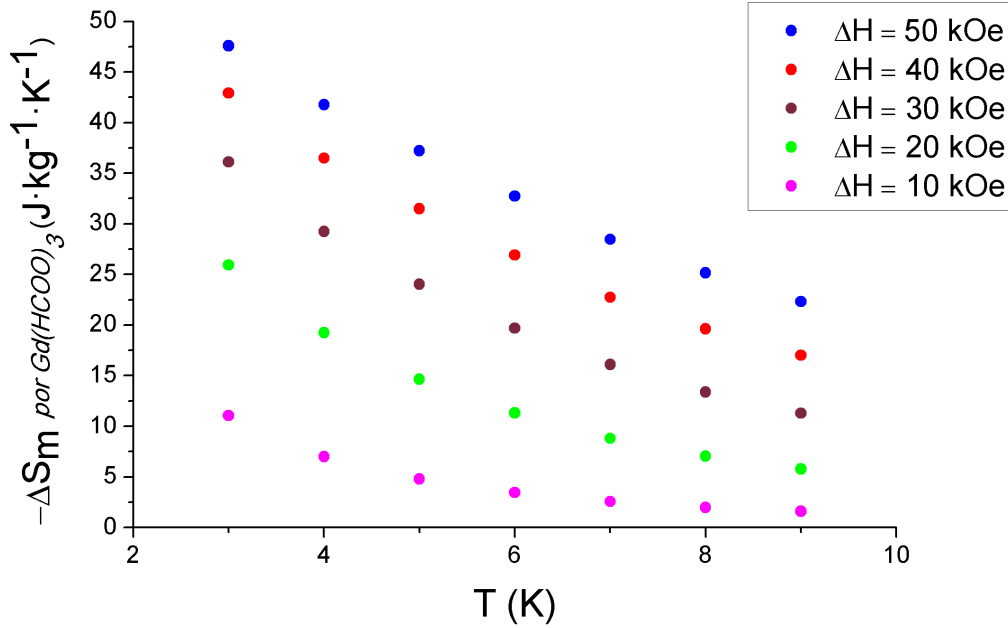


Figura 7: Representación de la variación de entropía magnética frente a la temperatura. Esto supone una caracterización indirecta del efecto magnetocalórico mediante la medida de la magnetización frente al campo a diferentes temperaturas. Estos resultados obtenidos para el rango de 3 a 9 K se completarán con otra medida indirecta posterior basada en la capacidad calorífica.

Esta gráfica describe el efecto magnetocalórico para el compuesto de $MWCNT + [Gd(HCOO)_3]$ para una serie de valores de ΔH a bajas temperaturas. Sin embargo, debido a la dificultad experimental de obtener un número elevado de valores de $-\Delta S_m$ dadas las características de la medida, este estudio resulta insuficiente para obtener una caracterización adecuada del efecto magnetocalórico.

La principal utilidad de este estudio basado en las medidas de imanación frente a campo aplicado reside en su aplicación a la hora de llevar a cabo la descripción completa de este fenómeno mediante medidas de capacidad calorífica, tal y como se detallará más adelante.

4 Caracterización térmica

Como ya se ha mencionado, las propiedades térmicas son de vital importancia en el estudio de la refrigeración magnética. El propósito de la refrigeración magnética está claramente relacionado con las propiedades térmicas del compuesto que será empleado como material refrigerante ya que, debido a los resultados de la caracterización magnética obtenida en la sección previa del trabajo, se puede concluir que las propiedades térmicas del material serán las limitantes en lo referente a su uso práctico.

Algunos parámetros intrínsecos del material como son la capacidad calorífica o la conductividad térmica presentan una clara dependencia con la temperatura, lo cual supone un problema para el rango de mayor relevancia en este estudio, que es el de muy bajas temperaturas.

Como se desarrollará de manera teórica más adelante, estos parámetros presentan una relación de proporcionalidad directa con la temperatura, lo que implica que tanto la capacidad calorífica como la conductividad térmica tenderán a cero para valores muy bajos de la temperatura. El problema surge en el momento en el que el propósito de estos materiales es que sean capaces de llevar a cabo procesos de refrigeración en el rango de bajas temperaturas ya que, como se ha mencionado, la conductividad tiende a cero en este rango.

El estudio térmico se centrará en la capacidad calorífica y en la conductividad térmica del material, ya que son los dos parámetros más relevantes en el estudio de las propiedades térmicas. Puesto que la preparación de las muestras para llevar a cabo las mediciones tiene que ajustarse al propio procedimiento de medida, en el Anexo A se detallará esta preparación.

4.1 Capacidad calorífica

La capacidad calorífica (C_p) de estos materiales muestra una clara dependencia con el campo magnético a muy bajas temperaturas. Debido a esta dependencia, las medidas de la capacidad calorífica se tomarán en función de la temperatura para diferentes condiciones de campo magnético externo aplicado, siendo el mismo una variable de control para llevar a cabo una caracterización más completa de C_p . Los valores que se han elegido para el campo han sido 0Oe , 10kOe , 30kOe y 70kOe , tal y como se muestra en la Figura 8 que recoge las medidas realizadas.

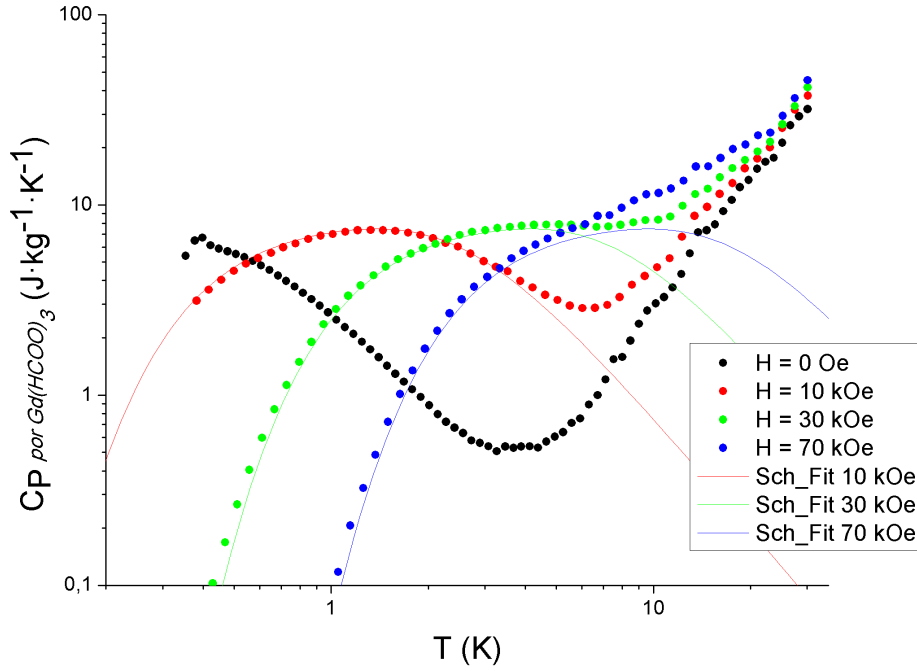


Figura 8: Representación de la capacidad calorífica en función de la temperatura para diferentes valores del campo. Las líneas sólidas se corresponden con los ajustes a las curvas de Schottky.

Las curvas ajustadas que se observan en la gráfica se corresponden con la fórmula general de la anomalía de Schottky [2] para una serie de niveles E_i y degeneraciones g_i , la cual se muestra a continuación:

$$C_s = \left(\frac{1}{k_B T} \right)^2 \cdot \frac{\sum_{i,j} g_i g_j (E_i^2 - E_i E_j) e^{-\frac{(E_i + E_j)}{k_B T}}}{\sum_{i,j} g_i g_j e^{-\frac{(E_i + E_j)}{k_B T}}} \quad (8)$$

En esta ecuación los valores de E_i y E_j se corresponden con los autovalores del Hamiltoniano de Zeeman. Este fenómeno se debe al desdoblamiento de los niveles energéticos en presencia de un campo magnético aplicado, y tiene la siguiente forma:

$$\mathcal{H} = \frac{e}{2mc} (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} \quad (9)$$

Como se puede observar, el valor de \mathcal{H} depende directamente del campo aplicado, por lo que a mayor campo mayor será el desdoblamiento de los niveles energéticos.

Comparando los resultados experimentales representados en la Figura 8 para el compuesto de $MWCNT + [Gd(HCOO)_3]$ con los obtenidos en estudios realizados para el $Gd(HCOO)_3$ (ver Figura 19), queda claro que el pico que se observa en este último para campo nulo a una temperatura de unos $0,8K$ desaparece. De este hecho se pueden extraer una serie de conclusiones importantes. Debido a los resultados derivados de la caracterización química del $MWCNT + [Gd(HCOO)_3]$ que indican que las cadenas de $Gd(HCOO)_3$ se adhieren a los nanotubos de carbono, se tiene una diferencia estructural clara entre el $Gd(HCOO)_3$, cuya estructura cristalina es ordenada, y el compuesto de $MWCNT + [Gd(HCOO)_3]$, que presenta desorden debido a la presencia de los nanotubos. Puesto que en el compuesto de $MWCNT + [Gd(HCOO)_3]$ la distancia media entre las cadenas de $Gd(HCOO)_3$ aumenta, y su orientación es aleatoria, el pico en la capacidad calorífica a $0,8K$ desaparece. Esto implica que la interacción que provocaba este pico se debe a interacción dipolar.

De la misma manera que en el caso del $Gd(HCOO)_3$, existe una transición de fase magnética para una temperatura de $0,4K$, ya que se observa un pico en la capacidad calorífica para campo nulo. Sin embargo, no hay información suficiente en estas medidas para determinar la naturaleza de dicha transición.

Por otra parte viendo la respuesta de la capacidad calorífica en función del campo aplicado, queda claro que los efectos magnéticos del propio compuesto son débiles, ya que bajo la aplicación de un campo de $1T$, ya desaparecen los efectos que se observan para campo nulo, lo cual implica que el orden de magnitud de los efectos internos del material es mucho menor que el del campo aplicado en este caso.

Es importante destacar también que la desaparición de la dependencia magnética de la capacidad calorífica para temperaturas a partir de unos $11K$ se debe a que los efectos térmicos en el material a temperaturas más elevadas son mucho mayores que los efectos relacionados con la dependencia magnética.

Una vez detallados los resultados obtenidos directamente a partir de la medida experimental, se pueden llevar a cabo manipulaciones de estos datos para caracterizar completamente el efecto magnetocalórico. Esto se realizará a partir de la siguiente relación termodinámica:

$$C_m = T \left(\frac{\partial S_m}{\partial T} \right)_H \quad (10)$$

Donde C_m es la capacidad calorífica a campo magnético constante, y teniendo en cuenta (1), la variación de temperatura adiabática viene dada por:

$$\Delta T_{ad}(T, H) = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{T}{C(T, H)} \right)_H \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (11)$$

La medida realizada de la capacidad calorífica en función de la temperatura a campo constante aporta la caracterización más completa del efecto magnetocalórico. La entropía magnética puede ser obtenida a partir de los datos obtenidos experimentalmente por medio de la integración:

$$S_m(T) = \int_0^T \frac{C_m(T)}{T} dT \quad (12)$$

Donde $C_m(T)$ es la capacidad calorífica magnética que se obtiene eliminando la contribución de la red cristalina de la C_P total medida, que incluye ambas contribuciones.

Para aislar la contribución magnética de la capacidad calorífica total se ha escogido el modelo de Debye, ya que a bajas temperaturas se ha comprobado experimentalmente que se ajusta de manera apropiada a los datos de la contribución térmica de la capacidad calorífica. Debido a que, como se detallará más adelante, es importante encontrarse en el rango de muy bajas temperaturas para que las predicciones del modelo tengan una precisión razonable, se escogerán temperaturas entre $3K$ y $8K$ para llevar a cabo los ajustes posteriores.

El motivo por el cual el modelo de Debye predice correctamente la contribución térmica a la capacidad calorífica a bajas temperaturas es el hecho de que describe la contribución de los modos acústicos de longitud de onda lo suficientemente larga como para ser tratados como un continuo elástico clásico con sus correspondientes constantes elásticas, siendo estos modos los dominantes a muy bajas temperaturas. El modelo de Debye para la capacidad calorífica se desarrolla en el Anexo B.

La dependencia de la capacidad calorífica descrita por el modelo de Debye presenta una relación de proporcionalidad con la temperatura al cubo.

$$C_P \propto T^3 \quad (13)$$

Como se ha comentado anteriormente, el rango que se ha escogido para llevar a cabo el cálculo de la contribución térmica es el de $3K$ a $8K$ debido a que el modelo de Debye es altamente preciso en estas temperaturas, y a que la contribución magnética es del mismo orden de magnitud que la contribución térmica de la red, de modo que no enmascara la contribución térmica. La contribución magnética a la capacidad calorífica en el rango de temperaturas escogido presenta una proporcionalidad con T^{-2} .

$$C_m \propto T^{-2} \quad (14)$$

De este modo se ha llevado a cabo un ajuste de los datos experimentales medidos a una curva constituida por la suma de las contribuciones magnética y térmica:

$$C_P = aT^3 + bT^{-2} \quad (15)$$

Se representa a continuación el resultado de este ajuste y los datos medidos de C_P experimentalmente.

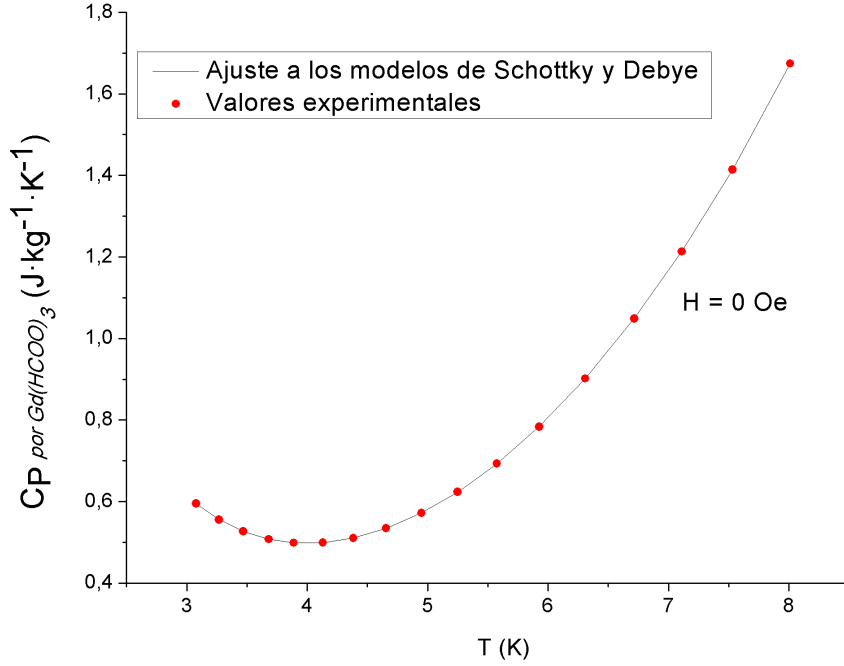


Figura 9: Ajuste de los datos experimentales a la suma de las contribuciones a la capacidad calorífica del modelo de Debye y la contribución magnética descrita por la anomalía de Schottky. Ambas contribuciones constituyen la capacidad calorífica total en el rango de temperaturas de $3K$ a $8K$.

El ajuste predice correctamente los datos experimentales, como se observa en la alta precisión del mismo. El valor obtenido en este ajuste para el coeficiente a que acompaña a T^3 aporta cierta información sobre la temperatura de Debye (ver Anexo B) del material ya que, tal y como hemos definido el parámetro a , se tiene la relación:

$$a \cong \frac{234Nk_B}{\theta_D^3} \cong 0,0031 \quad (16)$$

4.1.1 Caracterización completa del efecto magnetocalórico

Con todos los datos extraídos de manera indirecta se tiene suficiente información como para llevar a cabo la caracterización completa del efecto magnetocalórico para el compuesto de $MWCNT + [Gd(HCOO)_3]$.

Dos formas de caracterizar este fenómeno, tal y como se vio en la Sección 1.1, son las representaciones tanto de $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ como de $\Delta S_m(T, \Delta H)$ para distintos valores del campo H_i y H_f frente a la temperatura. El método de la obtención de ambos valores viene representado en la Figura 1.

Debido a que el límite de integración inferior en (12) es $0K$ y a que las medidas experimentales obtenidas llegan a aproximadamente $0,3K$, es necesario estudiar la contribución a la entropía magnética de los valores de la capacidad calorífica a temperaturas inferiores a las que nos permite nuestra medida. Como se observa en la Figura 20, en el caso de $B = 3T, 7T$ esta contribución es despreciable, de modo que solamente

se tendrá en cuenta para valores de $B = 0T, 1T$. Para poder ajustar esta contribución a la entropía magnética, se tiene en cuenta por un lado que para el caso de campo nulo, esta contribución saturará a un valor dado por:

$$S_m(H = 0Oe) = \log(2S + 1) \quad (17)$$

Donde S es el spin molecular del gadolinio y tiene un valor de $7/2$. Por otro lado se tendrán en cuenta los valores obtenidos de manera indirecta para el efecto magnetocalórico a través de las medidas magnéticas expuestas en la Sección 3.

Teniendo todo lo anterior en cuenta se han obtenido los siguientes resultados tanto para $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ como para $\Delta S_m(T, \Delta H)$.

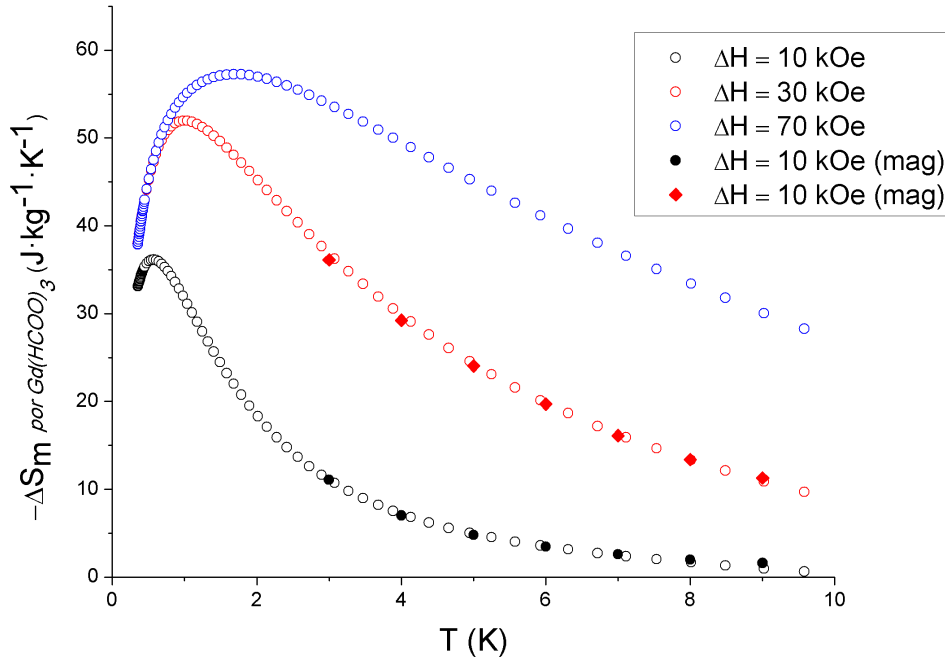


Figura 10: Representación de $-\Delta S_m$ frente a la temperatura (K) para valores de ΔH de $10kOe$, $30kOe$ y $70kOe$. Se exponen también los valores que se obtuvieron a partir de las medidas magnéticas para $\Delta H = 10kOe$, $30kOe$.

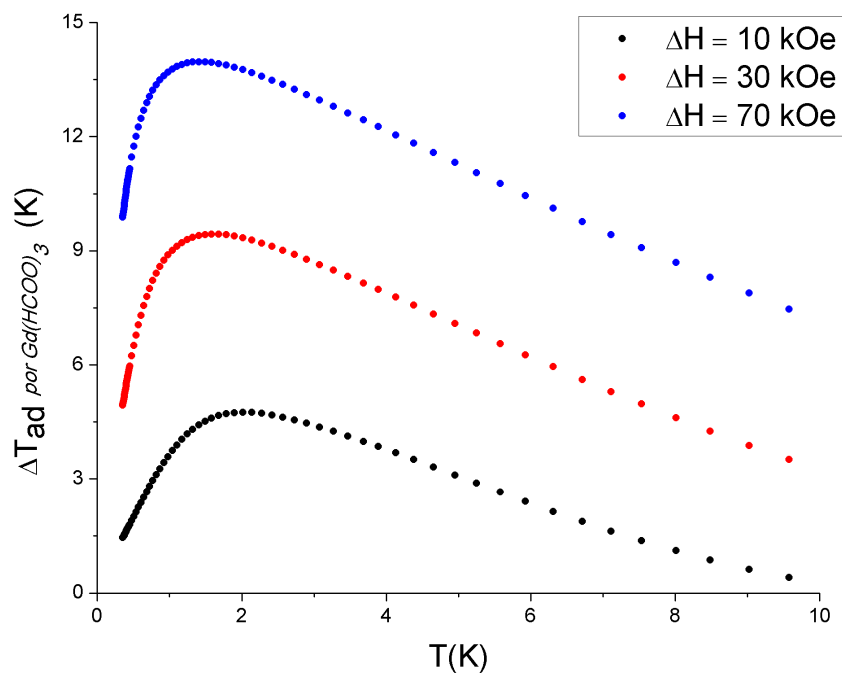


Figura 11: Representación de $-\Delta T_{Ad}$ frente a la temperatura (K) para valores de ΔH de $10kOe$, $30kOe$ y $70kOe$. Estos valores están relacionados con los de $-\Delta S_m$ tal y como se muestra en la Figura 1.

4.2 Conductividad térmica

La conductividad térmica (κ) de los refrigerantes magnéticos moleculares es un parámetro crítico que debe ser ampliamente analizado. En estudios previos [1] se ha observado que la conductividad térmica es el principal limitante para llevar a cabo procesos de refrigeración por desimanciación adiabática, ya que principalmente en el rango de muy bajas temperaturas, κ tiene valores demasiado bajos que dificultan el uso de estos materiales como refrigerantes. La principal motivación del estudio de $MWCNT + [Gd(HCOO)_3]$ reside en obtener una mayor κ , con lo que el análisis de este parámetro es una parte fundamental del estudio.

Debido a la complejidad en la preparación de la muestra para la medida de κ para el compuesto de $MWCNT + [Gd(HCOO)_3]$ (ver Anexo A.3), se ha llevado a cabo en primer lugar la medida de este parámetro para el $Gd(HCOO)_3$. Los resultados experimentales obtenidos se representan a continuación.

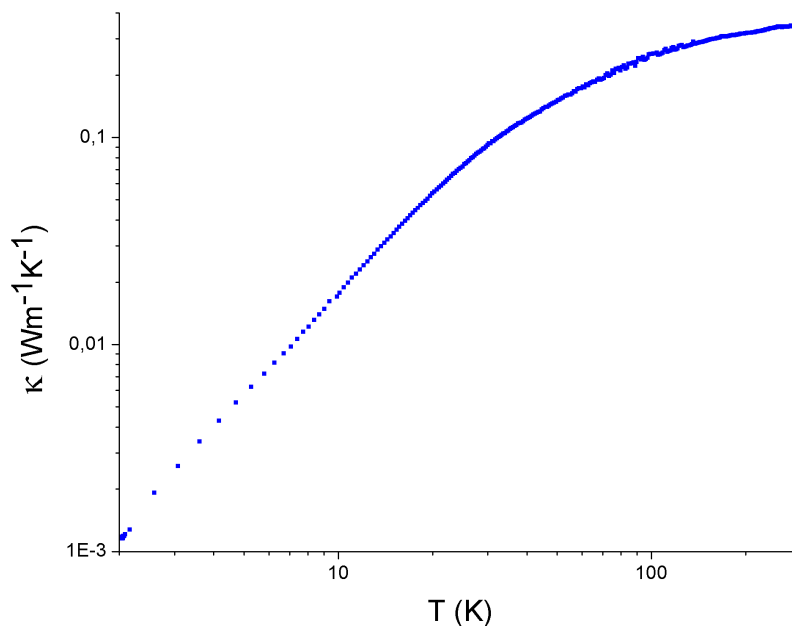


Figura 12: Valores obtenidos para la conductividad térmica del $Gd(HCOO)_3$. El rango de temperaturas escogido va desde la temperatura ambiente, unos $300K$, hasta los rangos de mayor interés en este estudio, que son los de bajas temperaturas, hasta los $0,4K$.

Estos valores obtenidos para la conductividad térmica son más elevados de lo que se esperaba, ya que comparados con resultados obtenidos en estudios anteriores (ver Figura 21) para materiales similares, la κ obtenida para el $Gd(HCOO)_3$ es un orden de magnitud mayor. Este hecho implica que este material tiene unas propiedades mejores como refrigerante magnético con respecto a los analizados en estudios previos.

Debido a la relativamente elevada conductividad observada para el $Gd(HCOO)_3$, la cual resulta ser mayor que la κ obtenida en estudios anteriores para el acetato de gadolinio (Gd_2Ac) con nanotubos de carbono, se ha llegado a la conclusión de que la

medida de la conductividad para el compuesto de $MWCNT + [Gd(HCOO)_3]$ no es necesaria. El motivo de esto es que en el compuesto con nanotubos, es la contibución de estos la que domina la conductividad térmica, debido a la orientación aleatoria de los nanotubos de carbono en el compuesto, y la estructura del compuesto, como se observa en la Figura 4, pasa a ser desordenada. Por este motivo, la conductividad térmica para el $MWCNT + [Gd(HCOO)_3]$ se asume muy parecida a la presentada en la Figura 21 para el compuesto de $MWCNT + [Gd_2Ac]$.

Es necesario destacar también que, a pesar de que la conductividad térmica asumida para temperaturas superiores a los $100K$ sea muy similar para el compuesto de $MWCNT + [Gd(HCOO)_3]$ y para el propio formiato de gadolinio, es el rango de bajas temperaturas ($T < 15K$) el que hace que κ sea un parámetro crítico para un refrigerante magnético como el que se está estudiando.

En este rango de temperaturas ($T < 15K$), κ puede ser ajustada a una expresión de la forma:

$$\kappa = aT^b \quad (18)$$

Tal y como se muestra en la siguiente gráfica:

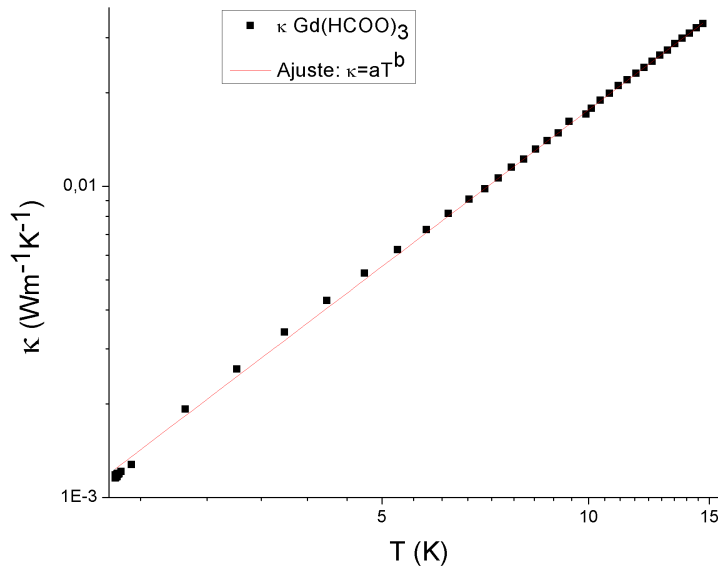


Figura 13: Ajuste de la conductividad térmica a una curva del tipo alométrico en el rango de temperaturas de mayor interés en el estudio. A partir de la dependencia de la temperatura se puede extraer información cualitativa acerca del sólido.

Los valores que se han obtenido para los dos parámetros, a y b del ajuste son, respectivamente:

$$a = 3,74 \cdot 10^{-4} Wm^{-1} K^{-b-1} \quad b = 1,67 \quad (19)$$

El valor de a es un orden de magnitud mayor que el que se obtuvo para el compuesto de $MWCNT + [Gd_2Ac]$ en estudios previos [1], como era de esperar, debido a los datos

obtenidos para la conductividad. El hecho de que la dependencia de la conductividad con la temperatura no sea con T^3 tal y como se esperaría para la contribución de los fonones, y que sea con $T^{1.67}$, tiene su explicación en que el recorrido libre medio de los fonones está limitado por el carácter desordenado de la muestra, ya que esta consiste en un polvo de $Gd(HCOO)_3$ compactado.

5 Conclusiones

Una parte fundamental de este trabajo previa al análisis de las propiedades magnéticas y térmicas ha sido la síntesis y caracterización de los compuestos empleados. De los compuestos basados en materiales magnéticos y carbono que se han escogido, que han sido el compuesto de $GO + [Gd(HCOO)_3]$ y el de $MWCNT + [Gd(HCOO)_3]$, se decidió llevar a cabo las medidas solamente para el basado en nanotubos de carbono debido a que el porcentaje de masa magnética obtenido de manera indirecta y a través del análisis termogravimétrico para este ([22 – 27] %) ha sido cuatro veces más elevado que para el basado en óxido de grafeno (6 %). En lo referente a las características estructurales a nivel nanométrico observadas para el compuesto de $MWCNT + [Gd(HCOO)_3]$, estas han sido las esperadas, caracterizándose por el desorden que produce la orientación aleatoria de los nanotubos, tal y como se observa en la Figura 4.

Los resultados derivados de las medidas magnéticas para el compuesto de $MWCNT + [Gd(HCOO)_3]$ escalados en función de la masa magnética presente en el compuesto son similares a los resultados que se conocen para el $Gd(HCOO)_3$ [2]. De este modo se extrae que la adhesión de los nanotubos al formiato de gadolinio no modifica la respuesta magnética de este último, de modo que la única diferencia que se obtiene al realizar la síntesis del compuesto de $MWCNT + [Gd(HCOO)_3]$ en lo referente a sus propiedades magnéticas será un factor de escala que dependerá del porcentaje de masa magnética en el compuesto.

Con la medida de la capacidad calorífica obtenida sucede algo similar que para la medida de imanación. Esto es, una diferencia con respecto a la obtenida con el $Gd(HCOO)_3$ [2] dada por un factor de escala que es dependiente del porcentaje de masa magnética. Sin embargo, hay alguna diferencia en la forma de la gráfica de la capacidad calorífica para campo nulo y temperaturas menores a $1K$. Así como para el $Gd(HCOO)_3$ se observa un pico para $H = 0Oe$, $T = 0,8K$, en el caso del compuesto de $MWCNT + [Gd(HCOO)_3]$ este pico desaparece. El hecho de que este pico desaparezca tras la adhesión de nanotubos de carbono al formiato de gadolinio indica que la interacción magnética que lo provocaba era la interacción dipolar entre espines de Gd^{III} .

El análisis indirecto del efecto magnetocalórico por medio de las medidas de capacidad calorífica que se ha llevado a cabo indica que este efecto es de una magnitud algo mayor que el obtenido en estudios anteriores para materiales similares [1]. Esta mejora sería del orden de un 40 % en el caso de $-\Delta S_m$ y de un 5 % para ΔT_{ad} .

Una conclusión importante se extrae del análisis de la conductividad térmica. En un inicio se planteó llevar a cabo esta medida tanto para el $Gd(HCOO)_3$ como para el compuesto de $MWCNT + [Gd(HCOO)_3]$. Sin embargo, debido a la conductividad térmica tan elevada obtenida para el $Gd(HCOO)_3$, se decidió no llevar a cabo la medida para el compuesto con los nanotubos. Esta decisión se debe a que la conductividad que se mediría para el compuesto con nanotubos sería menor, ya que la contribución que dominaría en la conductividad térmica sería la de los propios nanotubos [1]. Como

consecuencia de este resultado, se observa que es innecesario el llevar a cabo la adhesión del $Gd(HCOO)_3$ a los nanotubos, ya que este material compuesto se elaboró solamente con el objetivo de aumentar la conductividad, y presumiblemente no lo hace. Es importante resaltar que estos resultados obtenidos para la conductividad del formiato de gadolinio se verificarán en experimentos posteriores.

Cabe destacar, finalmente, que el formiato de gadolinio tiene la conductividad térmica en el rango de muy bajas temperaturas más elevada observada hasta la fecha para un refrigerante molecular. En particular, es un orden de magnitud mejor que la obtenida en estudios previos para el acetato de gadolinio [1]. Las líneas de investigación futuras deberían ir encaminadas a la mejora de la conductividad térmica, aunque la obtenida para el formiato de gadolinio sea relativamente elevada.

Bibliografía

- [1] Roubeau, O., Natividad, E., Evangelisti, M., Lorusso, G., Palacios, E. (2017). *A magnetocaloric composite based on molecular coolers and carbon nanotubes with enhanced thermal conductivity. Materials Horizons*, 4(3), 464-476.
- [2] Lorusso, G., Sharples, J. W., Palacios, E., Roubeau, O., Brechin, E. K., Sessoli, R., Evangelisti, M. (2013). *A dense metalorganic framework for enhanced magnetic refrigeration. Advanced Materials*, 25(33), 4653-4656.
- [3] Evangelisti, M., Brechin, E. K. (2010). *Recipes for enhanced molecular cooling. Dalton Transactions*, 39(20), 4672-4676.
- [4] Evangelisti, M., Roubeau, O. (2016). *Refrigerantes magnéticos moleculares para bajas temperaturas. Revista Española de Física*, 30(3), 8-11.
- [5] Kittel, C. (2005). *Introduction to solid state physics. Wiley*.
- [6] Evangelisti, M., Luis, F., De Jongh, L. J., Affronte, M. (2006). *Magnetothermal properties of molecule-based materials. Journal of Materials Chemistry*, 16(26), 2534-2549.