

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO



**Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería**  
Área Académica de Ciencia de la Tierra y Materiales  
Licenciatura en Ingeniería de Materiales

**“Efecto del dopaje con  $\text{Sr}^{2+}$  en el comportamiento  
magnetocalórico de  $\text{LaMnO}_3$ ”**

Para obtener el título en Licenciatura en:  
**Ingeniería de Materiales**

Presenta:

**Lizeth Yuli Cruz Moreno**

Directores:

Dra. Ana María Bolarín Miró (Director)

Dr. Félix Sánchez de Jesús (Co-Director)



Mineral de la Reforma, Hgo., a 9 de julio de 2021

Número de control: ICBI-D/647/2021  
 Asunto: Autorización de impresión.

**MTRO. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO**  
**DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH**

Con fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio le comunico que el Jurado asignado a la Pasante de la Licenciatura en Ingeniería de Materiales Lizeth Yuli Cruz Moreno, quien presenta el trabajo de titulación "Efecto del dopaje con  $Sr^{2+}$  en el comportamiento magnetocalórico de  $LaMnO_3$ ", después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

**Presidente:** Dr. Félix Sánchez de Jesús

**Secretario:** Dr. Fernando Pedro García

**Vocal:** Dra. Ana María Bolarín Miró

**Suplente:** Dr. Márius Ramírez Cardona

Sin otro particular por el momento, reciba un cordial saludo.

Atentamente  
 "Amor, Orden y Progreso"

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval  
 Director del ICBI



OAAS/YCC



Ciudad del Conocimiento  
 Carretera Pachuca-Tianguango km 4.5 Colonia  
 Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo  
 México, C.P. 42194  
 Teléfono 771 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109  
 direccion\_icbi@uaeh.edu.mx

## Dedicatoria

---

Dedico este trabajo a mi familia, quienes me han visto crecer y salir adelante. En especial a mi madre, Victoria Moreno Galarza, quien ha sido el más grande apoyo durante toda mi educación, quien me ha brindado su confianza, comprensión y sobre todo amor. Quien siempre ha estado a mi lado tendiendo su mano para levantarme cada vez que tropiezo, a quien nunca le faltó una cálida palabra de aliento para animarme y seguir adelante.

A mis amigos y compañeros que a pesar todo nos apoyamos para terminar nuestra licenciatura, con quienes aprendí a dar la mano y trabajar en equipo dejando nuestras diferencias a un lado, a quienes son los responsables de los bellos recuerdos que me llevo de esta etapa.

A mis profesores, en especial a mis asesores de tesis quienes a lo largo de este trabajo me enseñaron, me guiaron y sobre todo me apoyaron para su culminación.

Y, por último, a aquella persona y ser especial que me ha acompañado ya desde hace un tiempo, aportando cada día a mi formación profesional y como ser humano.

## Agradecimientos

---

En este apartado quiero expresar mi sincera gratitud a mis asesores de tesis, la Dra. Ana María Bolarín Miró y el Dr. Félix Sánchez De Jesús, a quienes agradezco su tiempo, apoyo, paciencia, dedicación y esfuerzo.

Pero más que nada por la oportunidad que me dieron para trabajar con ellos, por sus conocimientos y experiencia compartida, por la orientación y herramientas brindadas para alcanzar el objetivo.

Quienes, a pesar de la situación, estuvieron presentes para resolver mis dudas hasta quedar claras. estoy totalmente agradecida por su confianza puesta en mí.

De verdad, mil gracias.

# Tabla de contenido

---

Dedicatoria .....	I
Agradecimientos.....	II
Lista de figuras.....	3
Lista de tablas .....	6
Resumen.....	7
Capítulo I. Introducción .....	9
1.1 Planteamiento del problema .....	10
1.2 Hipótesis.....	11
1.3 Objetivos.....	11
1.3.1 Objetivo general .....	11
1.3.2 Objetivos específicos .....	11
1.4 Antecedentes.....	12
Capítulo II. Marco teórico .....	17
2.1 Efecto magnetocalórico .....	17
2.1.1 Termodinámica del efecto magnetocalórico.....	17
2.1.2 Medición del efecto magnetocalórico .....	21
2.2 Refrigeración magnética.....	22
2.2.1 Fundamento .....	23
2.3 Materiales magnetocalóricos .....	25
2.3.1 Propiedades de los materiales magnetocalóricos .....	25
2.4 Manganitas $R_{1-x}M_xMnO_3$ .....	26
2.4.1 Estructura cristalina.....	27
2.4.2 Estructura electrónica y distorsión de Jahn Teller.....	29
2.4.3 Interacciones magnéticas.....	30
2.4.3.1 Interacciones de super intercambio .....	30
2.4.3.2 Interacciones de doble intercambio .....	31
2.4.4 Transición de fase magnética .....	32
2.5 Métodos de síntesis para manganitas .....	33
2.5.1 Mecano-síntesis .....	33
2.5.1.1 Molienda de alta energía .....	33

Capítulo III. Desarrollo experimental .....	35
3.1. Diagrama experimental.....	35
3.2. Cálculos estequiométricos .....	36
3.3 Reactivos .....	40
3.4 Equipos.....	41
3.5 Ensayos .....	44
Capítulo IV. Resultados.....	46
4.1 Síntesis de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0.5$ , $\Delta x=0.1$ ).....	46
4.1.1 Caracterización de la estructura cristalina de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0.5$ , $\Delta x=0.1$ ) .....	46
4.2 Propiedades magnéticas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0.5$ , $\Delta x=0.1$ ) .....	57
4.2.1 Determinación de la Temperatura de Curie de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0.5$ , $\Delta x=0.1$ ).....	63
4.3 Propiedades magnetocalóricas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0.5$ , $\Delta x=0.1$ ) .....	69
4.3.1 Gráficas de Arrot de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ y $0.4$ ).....	73
4.3.2 Entropía magnética y Capacidad de refrigeración de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ y $0.4$ ) .....	76
Capítulo V. Conclusiones .....	82
Referencias bibliográficas .....	84

## Lista de figuras

---

<b>Figura 2.1</b> . Entropía total en los campos magnéticos inicial ( $H_i$ ) cero y final ( $H_f$ ) [19]. .....	21
<b>Figura 2.2.</b> Representación simple de un ciclo de refrigeración magnética [25]......	23
<b>Figura 2.3.</b> Subsistemas magnéticos de momento y de red en un material magnetocalórico [23]. .....	24
<b>Figura 2.4.</b> Etapas de un ciclo de refrigeración magnética: (a) Magnetización adiabática, (b) Remoción de calor, (c) Desmagnetización adiabática y (d) Refrigeración [23]. .....	24
<b>Figura 2.5.</b> (a) Estructura cristalina tipo perovskita cúbica $ABO_3$ . (b) Representación de la formación de los ocho octaedros que rodean a los cationes A formando la estructura cúbica ideal de la perovskita (elaborado con software VESTA). .....	27
<b>Figura 2.6.</b> Estructura de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ para $x < 0.18$ de estroncio (elaborado con software VESTA). .....	28
<b>Figura 2.7.</b> Representación esquemática de la interacción magnética base de super intercambio en los enlaces $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{3+}$ de una manganita. ....	31
<b>Figura 2.8.</b> Representación esquemática de la interacción magnética de doble intercambio en los enlaces $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ de una manganita. ....	32
<b>Figura 3.1</b> Diagrama del desarrollo experimental de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ( $0 \leq x \leq 0.5$ ). .....	35
<b>Figura 3.2.</b> Molino de alta energía marca Spex Sample Prep modelo 8000D. ....	42
<b>Figura 3.3.</b> Horno Lindberg blue de 3' . .....	42
<b>Figura 3.4.</b> Difractómetro modelo D8 advance marca Bruker. ....	43
<b>Figura 3.5.</b> Magnetómetro MV Micro Sense modelo EV7, las imágenes a la derecha muestran un acercamiento al equipo, haciendo visible la cámara de temperatura señalada con la circunferencia roja. ....	43
<b>Figura 4.1.</b> Difractograma de mezclas de $La_2O_3 + Mn_2O_3$ molidas y tratadas térmicamente para obtener $LaMnO_3$ . ....	48
<b>Figura 4.2.</b> Estructura de $LaMnO_3$ (elaborado con software VESTA). ....	48
<b>Figura 4.3</b> Difractograma de mezclas de $La_2O_3 + SrO + Mn_2O_3$ molidas y tratadas térmicamente para obtener $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ . ....	49
<b>Figura 4.4.</b> Estructura de $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ (elaborado con software VESTA). ....	50
<b>Figura 4.5</b> Difractograma de mezclas de $La_2O_3 + SrO + Mn_2O_3$ molidas y tratadas térmicamente para obtener $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ . ....	51
<b>Figura 4.6.</b> Difractograma de mezclas de $La_2O_3 + SrO + Mn_2O_3$ molidas y tratadas térmicamente para obtener $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ . ....	52

<b>Figura 4.7</b> Estructura de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (elaborado con software VESTA).....	52
<b>Figura 4.8.</b> Difractograma de mezclas de $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SrO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ molidas y tratadas térmicamente para obtener $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ .....	53
<b>Figura 4.9.</b> Difractograma de mezclas de $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SrO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ molidas y tratadas térmicamente para obtener $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ .....	54
<b>Figura 4.10.</b> Estructura de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (elaborado con software VESTA).....	55
<b>Figura 4.11.</b> Difractogramas de mezclas de $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SrO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ molidas y tratadas térmicamente para obtener $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ y $0.5$ ) .....	55
<b>Figura 4.12.</b> Ciclo de histéresis a temperatura ambiente de $\text{LaMnO}_3$ tratada térmicamente.....	58
<b>Figura 4.13.</b> Ciclo de histéresis a $-165\text{ }^\circ\text{C}$ de $\text{LaMnO}_3$ tratada térmicamente.....	59
<b>Figura 4.14.</b> Ciclo de histéresis a temperatura ambiente de $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ tratada térmicamente.....	60
<b>Figura 4.15.</b> Ciclo de histéresis a temperatura ambiente de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ tratada térmicamente.....	60
<b>Figura 4.16.</b> Ciclo de histéresis a temperatura ambiente de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ tratada térmicamente.....	61
<b>Figura 4.17.</b> Ciclo de histéresis a temperatura ambiente de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ tratada térmicamente.....	62
<b>Figura 4.18.</b> Ciclo de histéresis a temperatura ambiente de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ tratada térmicamente.....	63
<b>Figura 4.19.</b> Curva de magnetización vs la temperatura de $\text{LaMnO}_3$ para la determinación de la temperatura de Néel .....	64
<b>Figura 4.20.</b> Curva de magnetización vs la temperatura de $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ para la determinación de la temperatura de Curie mediante la derivada de $\delta M/\delta T$ .....	65
<b>Figura 4.21.</b> Curva de magnetización vs la temperatura de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ para la determinación de la temperatura de Curie mediante la derivada de $\delta M/\delta T$ .....	66
<b>Figura 4.22.</b> Curva de magnetización vs la temperatura de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ para la determinación de la temperatura de Curie mediante la derivada de $\delta M/\delta T$ .....	67
<b>Figura 4.23.</b> Curva de magnetización vs la temperatura de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ para la determinación de la temperatura de Curie mediante la derivada de $\delta M/\delta T$ .....	68
<b>Figura 4.24.</b> Curva de magnetización vs la temperatura de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ para la determinación de la temperatura de Curie mediante la derivada de $\delta M/\delta T$ .....	69
<b>Figura 4.25.</b> Curvas isotérmicas de magnetización vs campo aplicado de $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ .....	70
<b>Figura 4.26.</b> Curvas isotérmicas de magnetización vs campo aplicado de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ .....	71

<b>Figura 4.27.</b> Curvas isotérmicas de magnetización vs campo aplicado de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .....	72
<b>Figura 4.28.</b> Curvas isotérmicas de magnetización vs campo aplicado de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ .....	73
<b>Figura 4.29.</b> Gráfica de Arrot ( $H/M$ vs $M^2$ ) de las curvas isotérmicas de magnetización vs campo aplicado de $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ . ....	74
<b>Figura 4.30.</b> Gráfica de Arrot ( $H/M$ vs $M^2$ ) de las curvas isotérmicas de magnetización vs campo aplicado de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ . ....	74
<b>Figura 4.31.</b> Gráfica de Arrot ( $H/M$ vs $M^2$ ) de las curvas isotérmicas de magnetización vs campo aplicado de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . ....	75
<b>Figura 4.32.</b> Gráfica de Arrot ( $H/M$ vs $M^2$ ) de las curvas isotérmicas de magnetización vs campo aplicado de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ . ....	75
<b>Figura 4.33.</b> Cambio de entropía magnética de $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ a 5, 10, 15 y 18 kOe. ....	77
<b>Figura 4.34.</b> Cambio de entropía magnética de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ a 5, 10, 15 y 18 kOe. ....	78
<b>Figura 4.35.</b> Cambio de entropía magnética de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ a 5, 10, 15 y 18 kOe. ....	79
<b>Figura 4.36.</b> Cambio de entropía magnética de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ a 5, 10, 15 y 18 kOe. ....	80

## Lista de tablas

---

<b>Tabla 3.1.</b> Peso molecular de los precursores. ....	36
<b>Tabla 3.2.</b> Pesos moleculares calculados de las composiciones de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ y $0.5$ ). ....	37
<b>Tabla 3.3.</b> Cantidad estequiométrica en peso de cada precursor para la obtención de las composiciones deseadas. ....	39
<b>Tabla 3.4.</b> Información de los reactivos utilizados para la síntesis de las de las manganitas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ en las composiciones deseadas. ....	41
<b>Tabla 4.1</b> Valor de los radios iónicos [44]. ....	47
<b>Tabla 4.2</b> Información estructural de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0.5$ ). ....	56
<b>Tabla 4.3.</b> Valores experimentales de la temperatura de Curie, el cambio de entropía magnética y la capacidad de refrigeración a 5, 10, 15 y 18 kOe de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ y $0.4$ ). ....	80

## Resumen

---

Los sistemas de refrigeración actual son poco eficientes y dañan el medio ambiente, en el presente trabajo se han analizado materiales en busca de una solución a esta problemática, los materiales magnetocalóricos son una alternativa, como es el caso de las manganitas de lantano cuando se dopan con elemento monovalente o divalente. En este caso se ha estudiado cuando son dopadas a una cierta concentración de  $\text{Sr}^{2+}$ , de modo que sea posible evitar las aleaciones de gadolinio por razones que se explican más adelante.

Se analizó la manganita de lantano a niveles de 0 a 0.5 del elemento dopante en peso con variaciones de 0.1, para empezar, se realizaron los cálculos estequiométricos para la síntesis mediante molienda de alta energía, ocupando precursores de alta pureza, mismos que al igual que los equipos ocupados para la síntesis y ensayos para caracterización serán descritos en sus respectivos capítulos.

Se sintetizó el material por molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico, con la finalidad de estudiar el cambio y mejora de propiedades al ser sintetizada por este método de mecano-síntesis, además de la concentración de estroncio, caracterizando en primer lugar la estructura cristalina, seguido de las propiedades magnéticas y magnetocalóricas.

Como parte de las propiedades magnéticas se obtuvieron los ciclos de histéresis magnéticos, igualmente se determinó la temperatura de Curie y de Néel (según se presente) de todas las composiciones propuestas, adicionalmente, al evaluar el comportamiento magnetocalórico, se seleccionaron los materiales con mayor potencial de aplicación, siendo evaluados a una temperatura cercana a la de Curie de cada una, y finalmente se determinó la entropía magnética y la capacidad de refrigeración.

De acuerdo con los resultados obtenidos se confirma la formación del material deseado, teniendo variaciones de composición. Como al igual se confirma la presencia de tres tipos de estructuras: ortorrómbica, trigonal y tetragonal.

Como resultado de la caracterización de las propiedades magnéticas, por medio de los ciclos de histéresis, se tiene primeramente un comportamiento antiferromagnético y luego ferromagnético a temperatura ambiente, obteniendo magnetizaciones de 9.7 a 66 emu/g cuando se aplica un campo de 18 kOe. En cuanto a la temperatura de Curie se obtuvieron valores de 283 a 326 K para concentraciones de estroncio de 0.1 a 0.5 y una temperatura de Néel de 52 K para aquella que no tiene contenido del elemento dopante.

Las propiedades magnetocalóricas se analizaron en aquellas composiciones que se consideraron adecuadas para aplicaciones domésticas, teniendo como criterios el valor de temperatura de Curie ( $T_c$ ) y la magnetización. Las curvas isotérmicas de

magnetización y las gráficas de Arrot obtenidas de éstas, confirmaron la transición de segundo orden para todas las composiciones al observarse una pendiente positiva, lo cual es propio de este tipo de transición magnética.

Los valores máximos del cambio de entropía magnética ( $-\Delta S_{max}$ ), y los de la capacidad de refrigeración (CR) fueron altos para bajos contenidos de estroncio, haciendo concluir que se tiene las mejores propiedades magnetocalóricas y una  $T_c$  cercana a la temperatura ambiente cuando una manganita de lantano se dopa a 0.1 y 0.2 mol de  $Sr^{2+}$ .

# Capítulo I. Introducción

---

La eficiencia energética y la sostenibilidad son temas prioritarios en la sociedad actual, debido a las implicaciones que tienen sobre problemas tales como el calentamiento global y socio-económicas [1].

Debido a la necesidad de conservar productos alimenticios y a la vez, privilegiar las condiciones de vida de las sociedades sedentarias, el uso de sistemas de refrigeración y el aire acondicionado ha crecido exponencialmente en las últimas décadas, y representan una cantidad de consumo de energía tanto en áreas comerciales como residenciales [2]. La tecnología de refrigeración actual mayoritariamente se basa en el proceso convencional de compresión-expansión de gas (CGC por sus siglas en inglés), que ha suscitado crecientes críticas por su falta de eficiencia y el uso de gas contaminante de la atmósfera. Los sistemas de refrigeración actuales precisan de refrigerantes, los cuales son fluidos responsables de los procesos de evaporación-licuefacción que absorben o ceden calor durante los ciclos. Actualmente se usan dos refrigerantes, el denominado R134a, un hidrofluorocarbono (HFC), no muy perjudicial para la capa de ozono, pero contaminante atmosférico que actúa como agente del cambio climático, y el llamado R600a, cuyo componente básico es el isobutano, el cual es muy inflamable y nocivo para el medio ambiente, por lo que sólo se puede emplear en pequeñas cantidades, disminuyendo la eficiencia de los sistemas de refrigeración [1].

El desarrollo de tecnologías alternas, tales como la refrigeración magnética (RM), basada en el efecto magnetocalórico que presentan algunos materiales al ser sometidos a campos magnéticos, puede propiciar un cambio real en la disminución del uso de energía y en la contaminación que actualmente ocasionan, debido a que la refrigeración magnética no emplea ningún tipo de gas refrigerante [2].

En la refrigeración magnética, en lugar de utilizar gases, se emplean sólidos magnéticos que presentan efecto magnetocalórico; en vez del sistema de compresión-expansión, se trabaja con ciclos de imanación-desimanación, pudiendo alcanzar mayor eficiencia en el proceso, además de disminuir notablemente su efecto negativo, sobre el medioambiente, que ocasionan los sistemas de refrigeración convencional, aunado a su mayor demanda de uso debido al efecto invernadero, el cual ha provocado incrementos de temperatura a nivel global [3].

Son diversos los materiales que presentan el efecto magnetocalórico, destacando las aleaciones metálicas a base de gadolinio y los óxidos cerámicos del tipo manganitas, cromitas y ferritas. Los materiales metálicos a base de gadolinio forman el grupo más importante, debido a su significativo efecto magnetocalórico alrededor de la temperatura ambiente, en consecuencia, se han realizado numerosos estudios sobre estos materiales, sin embargo, son muy caros y se requieren de métodos de

procesamiento con control de atmósfera, debido a que se oxidan muy fácilmente en atmosferas oxidantes tales como el aire [4].

Con base a lo anterior, en los últimos años los esfuerzos se han concentrado en la búsqueda de materiales económicos, que sean fáciles de procesar en condiciones oxidantes (aire) y que presenten un buen efecto magnetocalórico a temperatura ambiente. Dentro de la gran cantidad de materiales que cumplen las condiciones, destacan por encima de todos, las manganitas de lantano dopadas con elementos alcalinotérreos, motivo por el cual serán el objeto de estudio de este trabajo de tesis, particularmente las dopadas con  $\text{Sr}^{2+}$  [5].

La tesis se ha dividido en cinco capítulos. El primer capítulo expone los antecedentes, y en este se describen los estudios previos que permiten tener un estado del arte actualizado sobre el proyecto de investigación. En el segundo capítulo, denominado marco teórico, se declaran todos los conceptos básicos y fundamentales necesarios para comprender el contenido de la tesis. En el tercer capítulo, se mencionan los reactivos y se describen los equipos y ensayos empleados en el desarrollo experimental. En secuencia, en el capítulo de resultados, se presentan, analizan y discuten todos los resultados obtenidos. Adicionalmente, el quinto capítulo contiene las conclusiones a las que se llegaron con el análisis de los resultados obtenidos de todos los ensayos realizados. Por último, se incluyen las referencias bibliográficas consultadas.

## **1.1 Planteamiento del problema**

Actualmente se utilizan sistemas de refrigeración para la conservación de alimentos y para la confortabilidad en espacios con ambientes calurosos, dichos sistemas operan utilizando fluidos que se comprimen y expanden para extraer el calor de las zonas de alta temperatura, desafortunadamente este proceso es de baja eficiencia energética y los fluidos empleados son causantes de problemas medioambientales. Para solventar esta problemática se han propuesto sistemas de refrigeración donde la extracción de calor se lleva a cabo utilizando materiales sólidos que manifiestan un fenómeno físico denominado efecto magnetocalórico, estos materiales no son contaminantes y pueden mejorar la eficiencia energética de los sistemas de refrigeración que operan alrededor de la temperatura ambiente. Algunos de los materiales magnetocalóricos más estudiados son las aleaciones de gadolinio, sin embargo, son costosos y requieren métodos de procesamiento especiales para evitar su oxidación y posteriormente su degradación durante su desempeño. Para superar los inconvenientes de las aleaciones metálicas, como las del gadolinio, se han desarrollado diversos estudios sobre materiales cerámicos, así pues, este trabajo de tesis se enfoca en sintetizar y caracterizar manganitas de lantano dopadas con estroncio que posean propiedades magnetocalóricas similares o superiores a las de algunas aleaciones de gadolinio y evitar sus inconvenientes.

## 1.2 Hipótesis

Las manganitas de lantano dopadas con estroncio ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ,  $0 \leq x \leq 0.5$ ), pueden ser sintetizadas mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico y procesados mediante metalurgia de polvos convencional, son materiales que manifestaran el efecto magnetocalórico a temperatura por encima de la temperatura ambiente (300 K). El efecto magnetocalórico de estos materiales será superior al de los mismos sintetizados mediante otros métodos, debido a los defectos, micro deformaciones y esfuerzos generados durante el procesamiento de molienda. Adicionalmente, es posible que, al incrementar el porcentaje de estroncio, disminuya la magnetización específica e incremente la temperatura de Curie, debido a la disminución en la cantidad de momentos magnéticos alineados paralelamente, estos cambios podrían ocasionar la disminución del efecto magnetocalórico.

## 1.3 Objetivos

### 1.3.1 Objetivo general

Sintetizar cerámicos del tipo  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ,  $\Delta x=0.1$ ) y determinar la influencia del  $\text{Sr}^{2+}$  sobre su efecto magnetocalórico, mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico para determinar el efecto del dopaje con diferentes niveles de estroncio sobre su estructura cristalina, propiedades magnéticas y magnetocalóricas.

### 1.3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar polvos de manganitas de lantano dopadas con diferentes proporciones de estroncio, para obtener  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , variando el nivel de dopaje desde 0 hasta 0.5 mol de  $\text{Sr}^{2+}$ , empleando el método de molienda de alta energía asistida con un tratamiento térmico de recocido.
- Caracterizar la estructura cristalina y las propiedades magnéticas de los polvos sintetizados, particularmente se determinará la temperatura de Curie y el ciclo de histéresis magnético.
- Evaluar el comportamiento magnetocalórico de los polvos sintetizados en un rango de temperatura alrededor de la temperatura de Curie de cada composición.
- Determinar la variación de la entropía magnética ( $\Delta S$ ) y la capacidad de refrigeración (CR) de los materiales sintetizados a través de análisis termodinámico del fenómeno magnetocalórico.

## 1.4 Antecedentes

El efecto magnetocalórico (EMC), se define como la absorción o producción de calor de un material bajo la acción de un campo magnético variable [6], el cual se puede presentar en cualquier material magnético debido a la dependencia recíproca de las propiedades térmicas y magnéticas [7].

La evolución del estudio sobre el efecto magneto-termodinámico tiene su inicio en 1881 cuando Warburg descubrió el efecto magnetocalórico en el hierro, sin embargo, su aplicación no se desarrolló, ya que sucedía a más de 1000 K [8]. En 1905, profundizando en el efecto magnetocalórico, Langevin demostró que el cambio de magnetización de un material paramagnético causa un cambio reversible de temperatura [6].

Más adelante en 1918 Weiss y Piccard, ofrecieron una primera interpretación teórica del efecto magnetocalórico, posteriormente en la década de los 20 Debye y Giauque descubrieron la aplicabilidad en criogenia a muy bajas temperaturas por desmagnetización adiabática [8].

En 1933 Giauque y MacDougall usaron sulfato de gadolinio  $Gd_2(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$  en sus experimentos, alcanzando una temperatura mínima de 0.25 K a partir de una temperatura inicial de 1.5 K con un cambio de campo magnético de 8 kOe. Brown desarrolló en 1976 un refrigerador magnético usando gadolinio metálico como refrigerante magnético, obtuvo una reducción de temperatura de 319 K a 272 K para una variación de campo magnético de 0 a 7 T [6].

A finales del siglo XX, Gschneidner y Pecharsky descubrieron los materiales con efecto magnetocalórico gigante en las mediaciones de temperatura ambiente. Estos eventos son considerados las primeras aplicaciones del efecto magnetocalórico y de la tecnología de enfriamiento magnético [8] [6].

Todo lo anterior ha provocado gran interés en la investigación y estudio de este campo, específicamente en la refrigeración magnética luego de descubrir el efecto magnetocalórico gigante (EMCG) en el  $Gd_5Si_2Ge_2$  y los compuestos  $Gd_5Si_xGe_{4-x}$ , no obstante, la lista de materiales con este sistema que muestran este efecto cerca de la temperatura ambiente ( $T_a$ ) ha aumentado más allá del elemento de gadolinio para incluir sistemas binarios y ternarios, de aleaciones con tierras raras óxidos de perovskita, intermetálicos, complejos, calcogenuros y pnictidos. Además de otros sistemas compuestos por tierras raras y elementos como silicio, germanio, estaño y galio [9] [6].

Considerando que los materiales metálicos a base de gadolinio exhiben alto efecto magnetocalórico, no son capaces de alcanzar la temperatura en el que el efecto es más eficiente, estando bastante alejado de la temperatura ambiente, lo cual limita sus aplicaciones y es de alto costo. Por tal motivo, se ha optado por estudiar otro tipo de materiales dentro de los sistemas que presentan propiedades magnetocalóricas, tal es el caso de los materiales cerámicos, específicamente en los óxidos tipo perovskita.

Con base en lo anterior surge el gran interés por las manganitas, dado que son materiales que, al ser dopadas con metales alcalinos o alcalinotérreos y procesadas mediante métodos mecánicos como molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico, permite controlar la variación de su temperatura de transición dentro del rango de 250 a 350 K, es preciso mencionar que tienen propiedades tales como; alta resistencia eléctrica, buena conductividad térmica, además de ser inertes en ambientes oxidantes, fáciles de procesar, siendo económicas y eco-amigables [1]. Aunado a lo anterior, las manganitas son consideradas como los materiales menos costosos entre los materiales magnéticos en aplicación como refrigerantes (~10USD/kg), propiciando buenas perspectivas para la tecnología de refrigeración magnética [2].

En el año 2007, Pekała y Drozd [10] estudiaron el efecto magnetocalórico en la manganita  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ , en su trabajo notaron que el EMC en la manganita policristalina se desplazó menos de 20 K por debajo de un monocristal de la misma. La potencia de capacidad relativa de enfriamiento (RCP, por sus siglas en inglés “Relative Cooling Power”) que observaron en su muestra fue más de un tercio de RCP para el estándar magnetocalórico de una manganita dopada con Gd metálico.

Rostamnejadi, Venkatesan y col. [11] analizaron el efecto magnetocalórico de  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  por encima de la temperatura de Curie ( $T_C$ ), en 2011. Sinterizaron la manganita mediante sol-gel, sus análisis mostraron un gran efecto magnetocalórico en un amplio rango de temperatura cercano de la transición ferromagnética-paramagnética. Además, observaron que el cambio de entropía magnética aumentaba al aumentar el campo magnético, alcanzando un valor de  $5.15 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  a 370 K para un campo de 5 T y el cambio de temperatura adiabática correspondió a 3.3 K.

Más adelante, en 2013, Mahmoud A. Hamad [12] estudió el efecto magnetocalórico en  $\text{La}_{1.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnCoO}_6$ , el material fue sintetizado a temperaturas de 750 y 1300 °C. Sus resultados revelaron que las propiedades magnetocalóricas fueron mejores que las de una manganita con gadolinio, debido a que la distribución del cambio de entropía magnética de su material fue mucho más uniforme.

Los trabajos más recientes que se han realizado en esta corriente abordan métodos de síntesis por los cuales se han obtenido manganitas  $\text{LaMnO}_3$ , dado que ha hecho posible comparar resultados.

En 2016, Ezaami, Nasser y col. [13] sintetizaron la manganita  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  mediante dos métodos: reacción en estado sólido y sol-gel. Al caracterizar y evaluar las propiedades, resultó que a pesar de ser distintas vías de síntesis el estudio mostró materiales monofásicos con cristalización en sistema ortorrómbico con grupo espacial  $Pnma$ . Por otra parte, sus propiedades microestructurales y magnéticas fueron distintas, la temperatura de Curie se encontró entre 308 y 256 K respectivamente para ambos métodos. En cuanto al efecto magnetocalórico, observaron que para ambas rutas fueron valores altos, además la capacidad de enfriamiento fue mayor mediante sol-gel que, por estado sólido, alcanzando un valor de  $250.75 \text{ Jkg}^{-1}$  en campo magnético aplicado de 5 T.

Xiangyu Kong, Jilin Wang y col. [14] estudiaron en 2017 el efecto del dopaje con sodio en las propiedades magnéticas y magnetocalóricas de las manganitas  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ . Los materiales fueron sintetizados en concentraciones de  $x = 0.20, 0.25, 0.30, \text{ y } 0.35$ , mediante el método de sol-gel. Demostraron que sus muestras fueron monofásicas con grupo espacial  $R-3c$  y al momento de aplicar un campo magnético tuvieron respuesta de una transición de fase ferromagnético a paramagnético. En cuanto al valor de la temperatura de Curie disminuyó de 345 a 330 K de acuerdo a las concentraciones. Por otra parte, el cambio de entropía magnética se obtuvo de 0.91, 0.93, 1.12 y 1.10  $\text{Jkg}^{-1}$  para  $x = 0.2, 0.25, 0.3 \text{ y } 0.35$ , respectivamente. Por último, al aumentar la concentración de dopaje ( $x=0.30$ ), resultó  $38.5 \text{ Jkg}^{-1}$  como máximo de RCP.

En comparación con otro método de síntesis, en 2019 A.M. Bolarín y col. [5] trabajaron en el análisis del efecto de la molienda de bolas de alta energía sobre las propiedades magnetocalóricas de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.2, \Delta x = 0.05$ ), las propiedades magnéticas que obtuvieron mostraron una reducción de la saturación magnética y un aumento de la temperatura de Curie con la sustitución del estroncio. En todas las manganitas que sintetizaron, se mostró mayor efecto magnetocalórico en comparación con la de otros compuestos sintetizados por otros métodos. Dentro de lo que pudieron comparar, la muestra sin dopar ( $x = 0$ ) presentó  $7.43 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  en el cambio de entropía magnética máxima y  $93.29 \text{ Jkg}^{-1}$  de potencia de enfriamiento relativa bajo un campo mínimo aplicado de 1.8 T, y con la introducción del estroncio en la manganita, se obtuvo ligeramente una reducción en la entropía magnética en el mismo campo aplicado de  $6.29 \text{ a } 3.47 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  en concentraciones de  $x = 0.05 \text{ y } x = 0.2$ , respectivamente. Al mismo tiempo, notaron que la presencia de estroncio aumenta la temperatura de trabajo por encima de la temperatura ambiente para contenidos de estroncio superiores a 0.05, ambos atribuidos al cambio en la estructura cristalina, demostrando que los valores son

adecuados para aplicaciones de refrigeración magnética a temperatura ambiente en campos magnéticos bajos ( $>1.8T$ ).

En el mismo año analizaron el comportamiento magnetocalórico de compuestos tipo  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ , los cuales se sintetizaron mediante el mismo método durante 5 h asistido con tratamiento térmico hasta  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . En sus resultados corroboraron la síntesis de manganitas ortorrómbicas con estructura cristalina tipo perovskita, con distintas concentraciones de dopante. Sin embargo, la manganita  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  fue de mayor interés, demostrando el orden paramagnético a temperatura ambiente en magnetometría de muestra vibrante, las temperaturas de Curie fueron entre 143 a 243 K. Para la composición de interés ( $x=0.3$ ) obtuvieron isoterms alrededor de la  $T_C$ , lo cual les permitió analizar el efecto magnetocalórico, a través de la determinación del cambio de entropía magnética, teniendo una variación entre 3 a  $7.43\text{ Jkg}^{-1}\text{ K}^{-1}$ , en cuanto a la capacidad de refrigeración, se obtuvo en el rango de 24.18 a  $93.29\text{ Jkg}^{-1}$  [3].

Siguiendo con el estudio del efecto mediante el mismo método de síntesis en las propiedades magnetocalóricas, analizaron la manganita de  $La_{0.7}Ca_{0.2}Sr_{0.1}MnO_3$  ( $x=0-1$ ), demostraron que el método induce distorsiones y defectos en la estructura cristalina, los cuales fueron responsables de las excelentes propiedades de EMC. Las medidas de magnetización que obtuvieron revelaron una temperatura de Curie de aproximadamente 310 K. Además, estimaron un valor grande en el cambio de entropía magnética  $|\Delta S_M| = 4.11\text{ Jkg}^{-1}\text{ K}^{-1}$  y una potencia de enfriamiento relativa de  $61.12\text{ Jkg}^{-1}$  [4].

Para el año 2020, D. Ramírez [2] estudió el comportamiento magnetocalórico de la manganita de lantano dopada con  $Ca^{2+}$  ( $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ ) y con  $Sr^{2+}$  ( $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ ). Sintetizando ambas manganitas mediante molienda de bolas de alta energía y posteriormente sometidas a tratamiento térmico (1373 K) para completar el proceso. De acuerdo a sus resultados obtuvo la temperatura de Curie de 253 K y 374 K, el cambio de entropía magnética aplicando un campo de 18 kOe fueron de  $7.3808$  y  $3.0219\text{ Jkg}^{-1}\text{ K}^{-1}$  respectivamente como se ha mencionado al inicio las manganitas. En cuanto a la capacidad de refrigeración, obtuvo un resultado de  $91.3219\text{ J/kg}$  para la de calcio y  $71.0780\text{ J/kg}$  para la de estroncio.

Consecutivamente, C.A. Taboada [1] estudió el comportamiento de la manganita de lantano-calcio dopada con estroncio ( $La_{0.7}Ca_{1-x}Sr_xMnO_3$ ) en concentraciones de  $0 \leq x \leq 0.2$ , el método de síntesis para la obtención de las manganitas fue mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico. Todos los materiales mostraron magnetizaciones de saturación en el rango de 60-70 emu/g, y temperaturas de Curie en el rango de 240 a 355 K, para la muestra sin dopar y para la de mayor nivel de dopaje ( $x=0.2$ ) respectivamente. En suma, la composición que estudio de  $La_{0.7}$

$\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  mostró una mejora significativa de las propiedades magnetocalóricas, en valores de temperatura alrededor de la  $T_C$  cuando se le aplicó un campo magnético de 18 kOe, su cambio de entropía magnética fue de  $4.05 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  y la capacidad de refrigeración de  $65.51 \text{ Jkg}^{-1}$ .

## Capítulo II. Marco teórico

---

Actualmente es de suma importancia el desarrollo de sistemas que generen el menor impacto ambiental, en la mayoría de las viviendas el sistema de refrigeración es el equipo con mayor consumo de energía, por tal motivo ha surgido nuevas propuestas de sistemas de refrigeración, considerando que estos sistemas permiten tener el doble de eficiencia mediante campos magnéticos aprovechando el efecto magnetocalórico [15]. Razón por la cual se sitúa como primera generalidad el efecto magnetocalórico.

### 2.1 Efecto magnetocalórico

La definición general de este efecto está dada por la variación de entropía isotérmica del sistema o su conjugado cambio de temperatura adiabática ocurrido al aplicar y/o liberar un estímulo externo [16].

Es preciso mencionar que para entender este fenómeno se parte desde 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. Por lo que el aumento de estas entropías implica un aumento adiabático de la temperatura del sistema. En relación al efecto magnetocalórico está caracterizado por estas dos magnitudes: la variación isoterma de entropía, y la variación adiabática de temperatura [17].

#### 2.1.1 Termodinámica del efecto magnetocalórico

Para abordar el efecto magnetocalórico en términos termodinámicos es necesario introducirse en el trabajo magnético mediante los principios de la conservación de la energía, como se expresa a continuación:

$$dU = dQ - dW \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Donde:  $U$ =energía interna;  $Q$ =flujo de calor y  $W$ =trabajo realizado, remarcando que “ $d$ ” denota que el flujo de calor y el trabajo no son funciones de estado.

En un proceso cuasiestático es posible expresar funciones de diferentes magnitudes intensivas ( $Y_i$ ) y en su contraparte extensivas ( $X_i$ ) en términos de trabajo de la siguiente manera:

$$dW = \sum_i \pm Y_i dX_i \quad (\text{Ec. 2.2})$$

El índice “ $i$ ” indica los diferentes tipos de trabajos realizados en el sistema, en este caso el trabajo magnético se expresa como:  $dW_{mag} = -\mu_0 H dm$ , (donde  $\mu_0$  es la permeabilidad magnética,  $H$  es el campo magnético del espacio libre y  $m$  es el momento magnético). Considerando un flujo de calor cuasiestático ( $dQ = TdS$ , donde  $T$  es la temperatura y  $S$  la entropía) en un sistema cerrado, el principio de la conservación de la energía puede expresarse como:

$$dU = TdS - pdV + \mu_0 H dm \quad (\text{Ec. 2.3})$$

En la ecuación anterior (Ec. 2.3) la energía interna es una función de la entropía, el volumen y el momento magnético:  $U(S, V, m)$  [18]. La transformada de Legendre permite expresar ecuaciones de movimiento u otras relaciones físicas para obtener diferentes potenciales termodinámicos en función de otros parámetros. La energía libre de Gibbs es el potencial más útil, que se obtiene cuando se aplica una presión constante mientras la temperatura y el campo magnético varían, por lo tanto:

$$G(T, p, H) = U - TS + pV - \mu_0 H m \quad (\text{Ec. 2.4})$$

En su forma derivada se expresa:  $dG = -SdT + Vdp - \mu_0 dHm$ , a partir de esta expresión la entropía y el momento magnético pueden obtener mediante las siguientes ecuaciones parciales:

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, H} \quad (\text{Ec. 2.5})$$

$$m = - \frac{1}{\mu_0} \left( \frac{\partial G}{\partial H} \right)_{p, T} \quad (\text{Ec. 2.6})$$

Con la igualdad de las relaciones de Maxwell es posible introducirse a la termodinámica de tal forma que se logran extender a una expresión analítica para el efecto magnetocalórico, la cual es:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{p,T} = \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_{p,H} \quad (\text{Ec. 2.7})$$

El cual se define como el cambio de temperatura reversible que se produce al cambiar el campo magnético en un proceso adiabático [18]. Es por ello que la entropía logra expresarse como una función del campo magnético y la temperatura, como se muestra a continuación:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,H} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{p,T} dH \quad (\text{Ec. 2.8})$$

Si se considera  $dS = 0$  se obtiene que:

$$dT = \mu_0 \left[ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,H} \right]^{-1} \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{p,T} dH \quad (\text{Ec. 2.9})$$

Es posible combinar la definición de la capacidad calorífica ( $C$ ) a una magnitud constante " $x$ " adaptada en este caso  $x = p, H$ . Lo cual se expresa como:

$$C_x = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_x = T \left(\frac{dS}{dT}\right)_x \quad (\text{Ec. 2.10})$$

Combinando esta expresión con la relación de Maxwell se llega a:

$$dT = -\mu_0 \frac{T}{C_{p,H}} \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_{p,H} dH \quad (\text{Ec. 2.11})$$

Mientras que el cambio total de temperatura es debido a un cambio magnético, se expresa:

$$\Delta T_{ad} = -\mu_0 \int_{H_i}^{H_f} \frac{T}{C_{p,H}} \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_{p,H} dH \quad (\text{Ec. 2.12})$$

Donde  $H_f$  y  $H_I$  son los campos magnéticos final e inicial. El cambio de la temperatura de una muestra podría parecer que depende de su momento magnético total, lo cual hace que sea necesario notar que la capacidad calorífica es también una variable extensiva, lo cual conlleva a eliminar la dependencia de  $\Delta T_{ad}$  de su tamaño [18]. En contraste, el efecto magnetocalórico también se caracteriza comúnmente como el cambio de entropía magnética debido al campo magnético en un proceso isotérmico  $dT = 0$ . De acuerdo a lo anterior toma la forma de:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{p,T} dH = \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_{p,H} dH \quad (\text{Ec. 2.13})$$

Donde el cambio total de la entropía magnética se debe a un cambio de campo magnético y se entiende por:

$$\Delta S_M = \mu_0 \int_{H_I}^{H_f} \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_{p,H} dH \quad (\text{Ec. 2.14})$$

El signo  $\Delta S_M$  determina el efecto magnetocalórico, en caso que sea negativo se trata de EMC directo mientras que si es positivo se dice que es EMC inverso. En cuanto a las magnitudes magnetocalóricas se correlacionan con la capacidad calorífica [18] de tal forma que la entropía total a un campo magnético constante se expresa como:

$$S_H(T) = S_0 + \int_0^T \frac{C_{p,H}}{T} dT \quad (\text{Ec. 2.15})$$

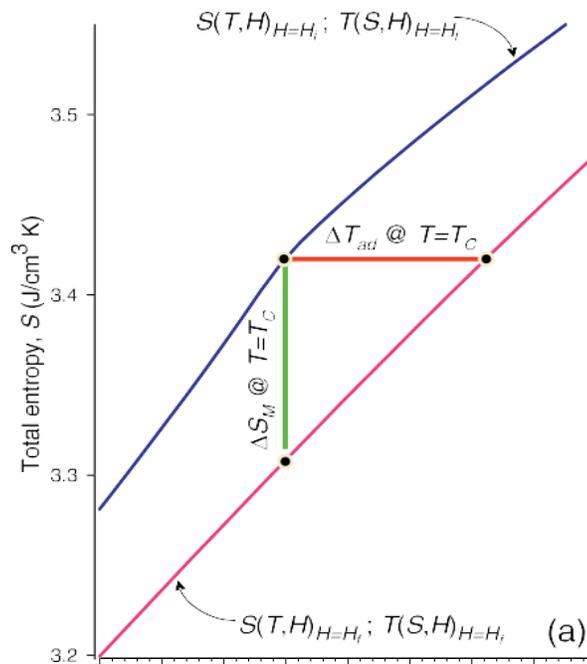
Donde  $S_0$  se traduce como la entropía cero y permite obtener las magnitudes magnetocalóricas  $\Delta S_M(T, \Delta H) = [S_{H_f}(T) - S_{H_I}(T)]_T$  y  $\Delta T_{ad}(T, \Delta H) = [T_{H_f}(S) - T_{H_I}(S)]_S$ . Con los dos planteamientos las curvas de entropía deben invertirse como  $T_H(S)$  para lograr calcular el cambio adiabático de temperatura. Las expresiones anteriores permiten observar que el efecto magnetocalórico existe cuando se presenta un cambio abrupto de magnetización, sea que la región de interés estará cerca de una transición de fase ya sea de primer o segundo orden lo que implica un cambio en el momento magnético [18].

### 2.1.2 Medición del efecto magnetocalórico

El efecto magnetocalórico se determina por los valores de  $\Delta S_M(T, \Delta H)$  y  $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ , es entonces que su valor puede ser medido o calculado por métodos directos o indirectos a partir de la magnetización o la capacidad calorífica, ambas en función de la temperatura y el campo magnético [6].

En métodos directos se suele usar  $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ , en donde se mide la diferencia de temperatura del material magnético en  $H_1$  y  $H_2$ , de tal forma que se obtiene el valor intensivo del efecto magnetocalórico. Si se compara con los métodos indirectos, estas permiten el cálculo tanto de  $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$  como de  $\Delta S_M(T, \Delta H)$  mediante las mediciones de la capacidad calorífica o bien las mediciones de magnetización [8] [6].

Sin embargo, es raro que  $H_1$  y  $H_2$  sean medidas con un campo magnético constante de la transferencia de calor en términos de  $\Delta S_M(T, \Delta H)$  debido a que la integración numérica requerida para evaluar la función de entropía total puede causar la acumulación de errores desde el 20 al 30% [17]. Otro motivo son las medidas de la capacidad calorífica las cuales deben efectuarse lo más cercano a cero absoluto, causando que el método más fácil sea medir el valor extensivo del efecto magnetocalórico mediante una medida indirecta de  $\Delta S_M(T, \Delta H)$  [8] por medio de curvas de imanación en isotermas como se muestra en la figura 2.1.



**Figura 2.1** . Entropía total en los campos magnéticos inicial ( $H_i$ ) cero y final ( $H_f$ ) [19].

Cabe destacar que las unidades de la entropía total que se muestran en la figura anterior comúnmente se utilizan en  $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ . No obstante se pueden convertir en

unidades de  $\text{J cm}^{-3}\text{K}^{-1}$ , si se conoce la densidad, la cual es posible calcular mediante la estructura cristalina y parámetros de red [19].

En el caso de la variación de la entropía magnética (método indirecto), se obtienen las isotermas de imanación en un intervalo de temperatura alrededor de la temperatura de Curie para una secuencia de temperaturas en incrementos pequeños, de igual forma para determinar la variación adiabática de temperatura se requiere del calor específico y las isotermas de imanación de la muestra para obtener la variación de la temperatura de acuerdo a la expresión ya mencionada del cambio total de temperatura debido a un cambio magnético [18] [20].

Por otro lado, la variación de la temperatura magnética (método directo), se determina por medio de calorimetría aplicando una variación del campo magnético. Mientras que la determinación de la variación adiabática de la temperatura se puede medir directamente con la variación de la temperatura que presenta la muestra estudiada al someterla a variaciones de campo magnético el cual puede realizarse de dos formas: la primera es fijar la posición de la muestra y aplicar una variación de campo magnético (campos magnéticos pulsados) y la segunda es lo inverso, fijar el campo magnético variando la posición de la muestra [20].

## 2.2 Refrigeración magnética

La refrigeración magnética es una alternativa tecnológica de refrigeración con gran extensión y aplicación en la actualidad. Esta tecnología está fundamentada por el efecto magnetocalórico, y lo aprovecha para remplazar los procesos de compresión - expansión de los sistemas tradicionales por procesos de magnetización y desmagnetización de un material magnetocalórico [21] [22]. Además, presenta la ventaja de ser un sistema más eficiente energéticamente ya que pueden alcanzar el 60 y 90% de la eficiencia ideal (Carnot) en comparación con uno tradicional que alcanza el 40% [23].

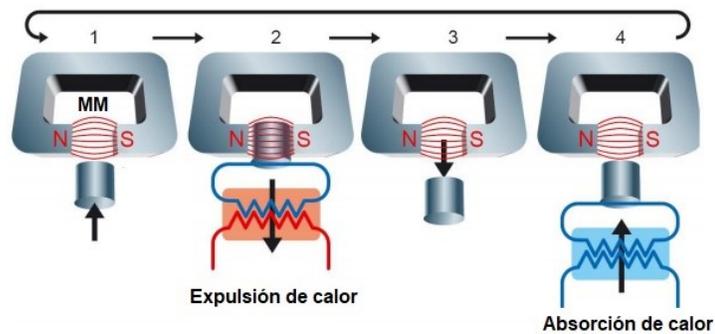
Prácticamente, la refrigeración magnética requiere de la combinación de una fuente de campo magnético de gran intensidad y un material con un efecto magnetocalórico suficientemente alto. Por decir, en muchas aplicaciones domésticas, la mejor elección de la fuente de campo sería un imán permanente como es el caso de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  o uno basado en  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ . Sin embargo, el campo generado de estos imanes comúnmente está en el rango de 1-2 T y el efecto magnetocalórico es demasiado pequeño de la mayoría de los materiales magnéticos para un cambio de campo tan bajo. En comparación con materiales magnetocalóricos basados en elementos magnéticos 3d son muchos menos costosos que los basados en tierras raras. No obstante, los momentos atómicos de los elementos 3d son mucho más pequeños que los elementos de tierras raras. Por otra parte, los momentos 3d son inferiores a 0.6, 1.7 y 2.2  $\mu_B$  por

átomo en los intermetálicos que contienen níquel, cobalto y hierro. En cambio, los intermetálicos que contienen manganeso pueden alcanzar valores mucho más altos, en ocasiones hasta  $4 \mu_B$  por átomo de Mn, a razón de que el efecto magnetocalórico aumenta con el tamaño del momento [24].

### 2.2.1 Fundamento

Como ya se ha mencionado la refrigeración magnética se fundamenta por el efecto magnetocalórico llevando un refrigerante sólido y magnetocalórico a través de ciclos repetidos en una bomba de calor, de tal forma que transporta el calor de una carga de refrigeración a los alrededores mediante el suministro de trabajo mediante la magnetización y desmagnetización cíclica del refrigerante [25].

Es conveniente señalar que la base de la refrigeración magnética es comparable con la de la refrigeración tradicional por compresión de vapor. Tomando en cuenta que la magnetización de un sólido es igual a la compresión de vapor y la desmagnetización es igual a la expansión del mismo. De modo que el refrigerante es sólido y la transferencia de calor a la carga de refrigeración y al entorno se ve favorecida por un fluido de transferencia de calor inerte como el helio, agua o el alcohol en contacto directo con el refrigerante. Una forma sencilla de ilustrar la base de la refrigeración magnética se muestra en la siguiente figura:

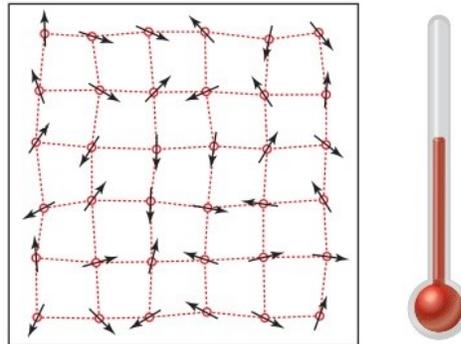


*Figura 2.2. Representación simple de un ciclo de refrigeración magnética [25].*

MM es el material magnético (sólido) a temperatura ambiente sin campo magnético aplicado. A medida que el ciclo se presenta el refrigerante sólido (MM) se magnetiza y se calienta por encima de la temperatura inicial, después el calor es expulsado a los alrededores del entorno, por lo que el refrigerante se desmagnetiza generando enfriamiento por debajo de la temperatura del entorno. Una vez enfriado este absorbe el calor de una carga de refrigeración.

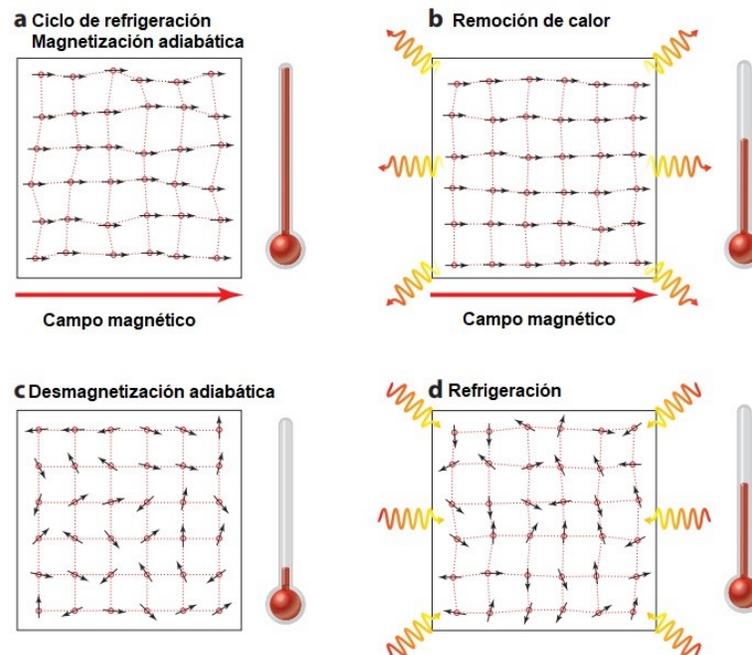
Una explicación sencilla de un ciclo típico de refrigeración magnética, es separar un material magnetocalórico en dos subsistemas: uno los momentos magnéticos y dos la red (ver figura 2.3). A una temperatura finita y en ausencia de un campo magnético

externo, la orientación de los momentos magnéticos fluctúa y el entramado vibra determinadamente en función de la temperatura del material magnetocalórico.



**Figura 2.3.** Subsistemas magnéticos de momento y de red en un material magnetocalórico [23].

En la figura 2.4 se ilustra el comportamiento cuando se aplica un campo magnético externo, los momentos magnéticos se orientan en paralelo de dicho campo (a), de tal forma que la entropía asociada al subsistema magnético disminuye. Por lo tanto, si el proceso de magnetización se lleva a cabo adiabáticamente, la disminución de la entropía magnética se compensa con un aumento de la entropía de la red, que a su vez genera un aumento de temperatura en el material.



**Figura 2.4.** Etapas de un ciclo de refrigeración magnética: (a) Magnetización adiabática, (b) Remoción de calor, (c) Desmagnetización adiabática y (d) Refrigeración [23].

Justo en ese momento (b) un fluido de transferencia de calor que podría ser el agua (por estar más cerca a la temperatura ambiente) puede emplearse para enfriar el material magnetocalórico hasta su temperatura. Seguido se produce el proceso de

desmagnetización adiabática (c), en el cual aumenta la entropía magnética, por lo tanto, disminuye su entropía de red y temperatura. Para generar la refrigeración (d) en el contenido del refrigerador, se extrae el calor haciendo pasar dicho fluido de transferencia a través del material magnetocalórico. Con estas cuatro etapas en ciclo se consigue diseñar un refrigerador magnético [23].

## 2.3 Materiales magnetocalóricos

Los materiales magnetocalóricos siempre presentan el efecto magnetocalórico (EMC) en mayor o menor grado según sea el caso [25]. Así pues, algunos materiales muestran este efecto significativamente mejorado convirtiéndolos en candidatos potenciales para refrigeración magnética. A temperatura ambiente se utilizan materiales ferromagnéticos que se caracterizan por tener un gran EMC cerca de la temperatura de Curie, donde el material sufre una transición de fase magnética (espín ferromagnético ordenado a un espín paramagnético aleatorio) en base a la composición del material.

Las investigaciones recientes sobre el efecto magnetocalórico han permitido estudiar materiales con propiedades magnetocalóricas dependiendo de las diferentes familias de los materiales magnéticos para su implementación en sistemas de refrigeración magnética, en las cuales se incluyen: elementos magnéticos puros y sus aleaciones, compuestos intermetálicos binarios y ternarios, compuestos a base de gadolinio, germanio y silicio, aleaciones que contienen tierras raras como las fases lantánidos, hidruros y las manganitas [23] [26] .

### 2.3.1 Propiedades de los materiales magnetocalóricos

Para la aplicación de un material magnetocalórico y su introducción en el mercado masivo de la tecnología de refrigeración magnetocalórica depende principalmente de la calidad de su material magnético refrigerante. De acuerdo a Romero Gómez, Roland Gaub y col. [27] [28] dicho material debe cumplir con una serie de propiedades y características, además de ser optimizado con respecto a ellas. En forma de lista se describen a continuación:

1. Cambio de temperatura ( $\Delta T_{ad}$ ) y cambio de entropía ( $\Delta S_M$ ) grande, idealmente en campos magnéticos  $\leq 1 T$
2. Adaptable con precisión a la temperatura de transición
3. Calor específico apropiado ( $C_p$ )
4. Histéresis magnética y térmica mínima y nula respectivamente, en otras palabras, el proceso de magnetización-desmagnetización debe ser eficiente y permitir una frecuencia de trabajo alta. En relación con el buen rendimiento cíclico y estable

5. Alta conductividad térmica y baja conductividad eléctrica para evitar pérdidas por corrientes de Foucault
6. En cuanto a su trabajo cíclico, debe ser resistente a la fatiga y corrosión
7. Proceso de producción fácil, sin riesgo de suministro y con bajo costo, así mismo dar forma a geométricas finas, evitando rugosidad superficial
8. En cuanto a su trabajo cíclico, debe ser resistente a la fatiga y corrosión
9. Amigable con el medio ambiente, sin toxicidad

Se debe agregar que además del cambio de temperatura, entropía y de lo ya mencionado existen otros aspectos que se deben tener en cuenta. Los materiales que presentan una transición de primer orden alcanzan valores altos de  $\Delta T_{ad}$  y  $\Delta S_M$ , siendo conocidos como materiales con efecto magnetocalórico gigante (EMCG) [28].

Esta propiedad los coloca como candidatos prometedores para aplicaciones de refrigeración magnética. A pesar de caracterizarse por un alto EMCG, tienen problemas derivados de su propia naturaleza de transición lo cual limita el rendimiento de los refrigeradores. Por ello, un buen material magnetocalórico debe ser un material magnético de transición de fase de paramagnético a ferromagnético e inversamente, adicionalmente su temperatura de Curie ( $T_C$ ) debe estar cercana a la temperatura de trabajo de acuerdo a la aplicación, debido a que se tiene un mayor incremento en la  $\Delta S_M$  cerca de la  $T_C$  [28] [1].

## 2.4 Manganitas $R_{1-x}M_xMnO_3$

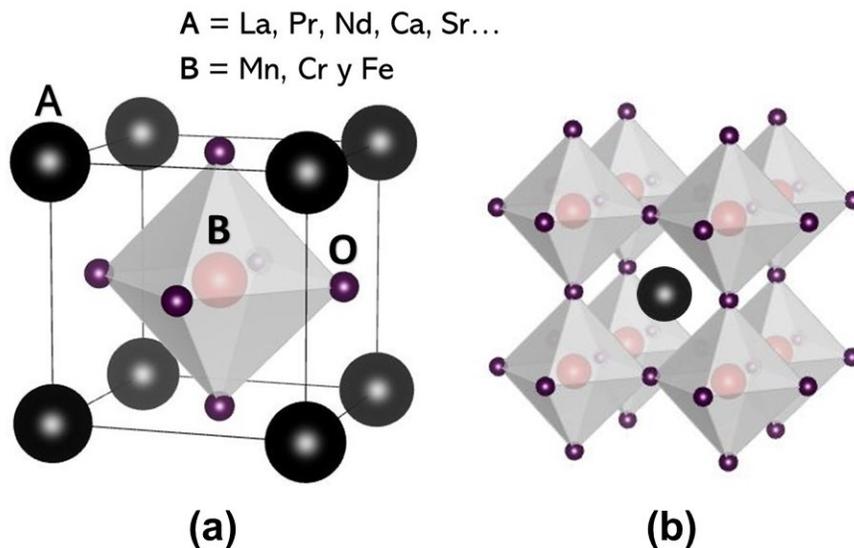
Las manganitas son materiales pertenecientes a la familia de las perovskitas, cuya composición contiene manganeso como principal elemento, de ahí el nombre. Estos compuestos con fórmula general  $R_{1-x}M_xMnO_3$ , indica que R son elementos de tierras raras trivalentes (La, Pr, Nd) y M los elementos divalentes (Sr, Ca, Ba y Pb) o bien cationes como  $Na^{1+}$ ,  $K^{1+}$  y  $Ag^{1+}$  [6] [29]. Se han estudiado recientemente en profundidad sus propiedades magnetocalóricas, y varias de sus fases tienen valores de EMC considerables.

Las manganitas de lantano son del tipo  $R_{1-x}M_xMnO_3$  ( $La_{1-x}M_xMnO_3$ ) como ya se ha mencionado M son cationes divalentes o monovalentes. En el caso que M sea estroncio o calcio, presentarán una basta variedad de transiciones magnéticas y eléctricas en función del valor de "x". De igual forma, se caracterizan por presentar magnetorresistencia colosal y efecto magnetocalórico [30], que hoy en día son de suma importancia para el desarrollo de tecnología de refrigeración magnética. Otra forma de nombrar a estos materiales es manganitas dopadas, ya que es posible sustituir el catión trivalente ( $La^{3+}$ ) por uno alcalinotérreo ( $Sr^{2+}$ ) haciendo dopaje por huecos. Cabe destacar que la deficiencia de lantano o la sustitución de un ion no trivalente por uno trivalente de tierras raras provoca la presencia de valencia mixta en los iones de

manganeso y el acoplamiento ferromagnético entre los iones  $Mn^{4+}$  y  $Mn^{3+}$  mediante mecanismos de doble intercambio. Por tal razón, la mayoría de las manganitas metálicas son ferromagnéticas ya que la transferencia de electrones mejora dicho mecanismo, en comparación con una manganita antiferromagnética el acoplamiento es antiparalelo entre los iones de manganeso vecinos, esto conduce a un valor cero para la integral de salto, lo que se traduce como un sistema de aislamiento [23].

### 2.4.1 Estructura cristalina

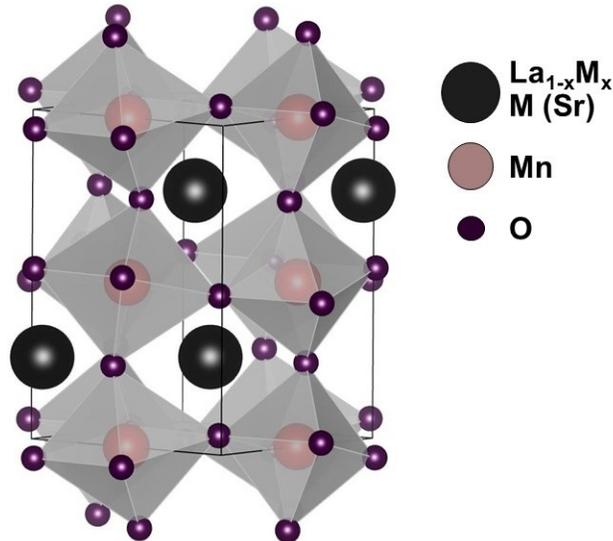
Estructuralmente las manganitas de lantano pertenecen a la familia de las perovskitas tipo  $ABO_3$ , en su caso A es  $La^{3+}$  y B es  $Mn^{3+}$ . Su estructura cristalina base es una perovskita cúbica, la cual se representa en la figura 2.5, en ella se encuentran A y B como cationes de tierras raras y de elementos metálicos, "O" se denota por sí solo como oxígeno. Cada catión B forma enlaces con los aniones que lo rodean ( $BO_3$ ) y determina el vértice de la estructura cúbica ideal de la perovskita (b), en cuanto al catión A se encuentra en el centro del cubo formado por los cationes B (a) el cual está rodeado por ocho octaedros con vértices compartidos (b) [31].



**Figura 2.5.** (a) Estructura cristalina tipo perovskita cúbica  $ABO_3$ . (b) Representación de la formación de los ocho octaedros que rodean a los cationes A formando la estructura cúbica ideal de la perovskita (elaborado con software VESTA).

Precisamente, en la manganita  $La_{1-x}M_xMnO_3$  los cationes  $Mn^{3+}$  están situados en las esquinas rodeados por octaedros formados por oxígenos y los  $La_{1-x}M_x$  ocupan el centro del cubo como en la figura anterior. Sin embargo, al momento de introducir una cierta concentración y tipo de dopante M (Sr) esta se verá afectada. Se conservará la red cúbica que forman los cationes, no obstante, los octaedros  $O^{2-}$  cambiarán distorsionando la

estructura. La composición  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  tiene una estructura ortorrómbica (ver figura 2.6) para concentraciones ( $x$ ) de estroncio menores a 0.18 y conforme se aumenta de  $0.18 < x \leq 0.5$  la estructura pasa a una trigonal-hexagonal hasta una tetragonal, característico de una manganita [29].



**Figura 2.6.** Estructura de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  para  $x < 0.18$  de estroncio (elaborado con software VESTA).

Comparando los octaedros que se forman en la figura 2.5 (b) y 2.6, es posible notar su distorsión entorno al catión B (Mn) cuyos ejes están totalmente alineados, se considera como una perovskita cúbica ideal. No obstante, estos se inclinan y giran dependiendo del tamaño del catión A lo cual provoca el cambio de sus propiedades magnéticas, eléctricas, ópticas y entre otras más.

Dado que la estructura ideal de las perovskitas es cúbica, esta no predomina entre las manganitas, sin embargo permite realizar una estimación inicial del grado de distorsión de esta estructura, esto se hace mediante el factor de Goldschmidt, quien propuso una forma de estimar la estabilidad química de este tipo de compuestos en 1920. También es conocido como factor de tolerancia ( $t$ ), la ecuación 2.1 muestra su expresión general [1] [32].

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad \text{Ec. 2.1}$$

Donde  $r_A$  y  $r_B$  son los radios iónicos de los cationes y  $r_O$  es el radio iónico del oxígeno. Para una manganita dopada de la forma  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ , el factor de tolerancia podría plantearse con la ecuación 2.2.

$$t = \frac{(1-x)r_{La} + xr_M + r_O}{\sqrt{2}(r_{Mn} + r_O)} \quad \text{Ec. 2.2}$$

En su caso  $r_M$  es el radio iónico del elemento dopante. Si  $t$  es aproximado a 1, se entiende que la estructura presenta una leve distorsión de celda cúbica a trigonal, lo cual se verá reflejado en la rotación de los octaedros  $\text{BO}_6$ . Cuando el factor de tolerancia es  $1 > \tau > 0.91$  indica que la perovskita es ortorrómbica y su distorsión es leve, esto implica que los ángulos formados en los enlaces de B-O-B se reducen de  $180^\circ$  a  $161^\circ$ . Si el ángulo de enlace se reduce aún más, se deduce que las perovskitas órtorrómbicas son de tipo O', lo que significa que son altamente distorsionadas, y esta distorsión en las manganitas se debe al efecto de Jahn Teller de los iones  $\text{Mn}^{3+}$  [32].

#### 2.4.2 Estructura electrónica y distorsión de Jahn Teller

La estructura electrónica de la perovskita  $\text{ABO}_3$ , se da por la coordinación de los cationes B. En ella los niveles  $d$  de B se encuentran separados en orbitales del tipo  $t_{2g}$  y  $e_g$ , el primero posee tres  $e^-$  mientras que el segundo orbital se encuentra separado energéticamente y está ocupado por un  $e^-$ . En cuanto al oxígeno su nivel  $2p$  se divide en dos más,  $2p\pi$  y  $2p\sigma$ , siendo el segundo orbital el más estable al estar orientado directamente con los orbitales del catión B que son más electropositivos, la interacción de los orbitales  $2p\sigma$  del oxígeno con los de  $e_g$  del catión produce solapamientos energéticos del tipo  $\sigma$  que en comparación con el tipo  $\pi$  producidos por la interacción de los orbitales  $2p\pi$  y  $t_{2g}$  son más fuertes [33]. Por lo tanto, estos orbitales forman bandas de enlace  $\sigma$  y  $\pi$ , y anti enlace  $\sigma^*$  y  $\pi^*$  que de acuerdo a la teoría de Fermín estas dos últimas están formadas en mayoría por orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$  respectivamente, de modo que el grado de ocupación de estas bandas determinará si el material tiene un comportamiento metálico, semiconductor o aislante.

En una manganita de lantano los cationes B se han establecido como los cationes de manganeso ( $\text{Mn}^{3+}$ ) los cuales están rodeados por octaedros de átomos de  $\text{O}^{2-}$ , en este punto los enlaces al interior del octaedro se forman por el solapamiento de los orbitales de los átomos de Mn que se encuentran ubicados en su centro con los átomos de oxígeno en sus vértices, en suma con la anisotropía electrónica por presencia de los electrones del oxígeno, los orbitales tipo  $t_{2g}$  y  $e_g$  sufren una disminución e incremento de su energía respectivamente, lo que conlleva que el orbital  $d$  se divida en dos niveles con doble y triple degeneración. De esta manera ambos orbitales ( $t_{2g}$  y  $e_g$ ) están degenerados, provocando en el sistema una distorsión espontánea de tipo estructural para reducir su energía [32]. A este efecto se le conoce como distorsión de Jahn Teller, la cual involucra la distorsión geométrica de los octaedros en la estructura. Sin embargo, para los octaedros formados con centro  $\text{Mn}^{4+}$  no ocurre dicho efecto, ya que la distorsión se presenta en aquellas configuraciones electrónicas donde los orbitales se encuentran parcialmente llenos, permitiendo a los electrones localizarse en otros orbitales para minimizar la energía del sistema.

En una distorsión Jahn Teller la longitud del enlace Mn-O se incrementa en el plano  $c$  y ligeramente en  $a$  y  $b$ , los ángulos de este enlace son los principales responsables del transporte eléctrico a través de la manganita. En su entorno octaédrico, los orbitales  $t_{2g}$  triples del manganeso tienen un solapamiento con los orbitales de oxígeno  $2p$  haciendo que estos estén fuertemente localizados. Por otro lado, los orbitales  $e_g$  son más difusivos y apuntan hacia los orbitales del oxígeno  $2p$ , formando el solapamiento entre un orbital  $e_g$  del manganeso y un orbital de oxígeno  $2p$ , de tal forma que es lo suficientemente grande para dar paso a un mecanismo de salto que puede verse como un posible método de conducción. Entre más cerca estén los enlaces  $Mn-O-Mn$  de ser lineales y más corta la distancia entre  $Mn-O$ , mejor será el solapamiento entre los orbitales de interés y aumentará la probabilidad de que ocurra el salto, de igual forma la longitud y en ángulo de los enlaces  $Mn-O-Mn$  se verán afectados por radios de las tierras raras y elementos alcalinos al ser dopadas, según sea el caso, por lo que cuando un electrón  $e_g$  se mueva entre los iones adyacentes del manganeso la distorsión de la red inducida por efecto de Jahn Teller también lo hará, este acoplamiento entre electrón y distorsión se conoce como polarón [34]. Del electrón  $e_g$  dependerá las propiedades eléctricas y magnéticas de la manganita.

La manganita de lantano ( $LaMnO_3$ ) por naturaleza es un aislador y su transición a un estado conductor se puede inducir al ser dopada con un catión monovalente o divalente en el sitio B, sea el caso de  $Sr^{2+}$  en el lugar de  $La^{3+}$ , provoca el cambio de valencia del manganeso de  $Mn^{3+}$  a  $Mn^{4+}$ , en el que  $Mn^{3+}$  pierde el electrón  $e_g$  lo cual se considera como la formación de un hueco. Puesto que se da la coexistencia de  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$ , el electrón  $e_g$  se acopla entre los átomos y logra moverse a través de los enlaces  $Mn-O-Mn$ , mediante un mecanismo llamado de doble intercambio [29] que se verá más adelante.

### **2.4.3 Interacciones magnéticas**

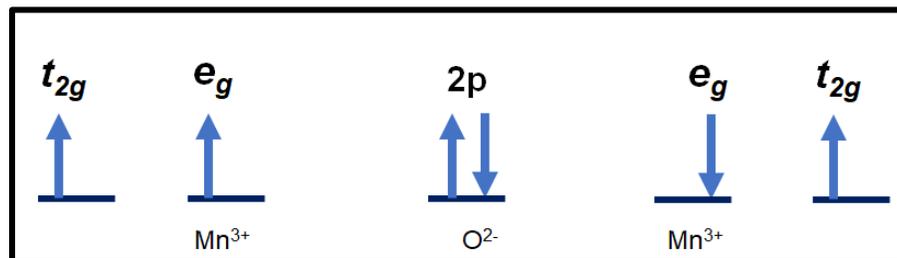
Existen tres tipos de interacciones magnéticas conocidas en una manganita de lantano, directa, super intercambio y doble intercambio, siendo las últimas dos las más importantes para describir las propiedades magnéticas y estructurales de este material.

#### **2.4.3.1 Interacciones de super intercambio**

De acuerdo al trabajo de Anderson [35], el mecanismo de interacción magnética de super intercambio se dará cuando en una manganita los orbitales formados por una combinación lineal de los orbitales  $3d$  del manganeso con los orbitales  $p$  de los oxígenos originen orbitales ligantes y anti ligantes que serán ocupados por los electrones de  $O^{2-}$  y principalmente por los electrones de los  $Mn^{3+}$  ( $3d$ ), como resultado los orbitales de los oxígenos  $s$  y  $p$  se hibridarán formando los orbitales  $sp$  que en combinación con orbitales

*d* provocarán que los electrones de la banda de valencia sean atraídos y rechazados por los iones magnéticos adyacentes, dependiendo de la orientación mutua de los espines itinerantes y localizados. En consecuencia, se dará una redistribución espacial de los electrones de las bandas de valencia spin-down y spin-up, de tal modo que se alcanza el mínimo de la energía total en el sistema para un ordenamiento antiferromagnético de espines vecinos localizados [36] que al subir la temperatura pasa a un ordenamiento paramagnético.

De otra forma, en una manganita que está formada por dos átomos magnéticos (*Mn*) con un electrón  $e_g$  intermediado por un átomo no magnético vecino, como es el oxígeno (*Mn-O-Mn*), el solapamiento de los niveles moleculares del manganeso y el oxígeno harán que se generen orbitales moleculares en los que el electrón  $e_g$  del catión  $Mn^{3+}$  y el electrón del orbital  $2p$  del oxígeno se organicen de manera antiparalela. Por lo que el segundo electrón del oxígeno seguirá un ordenamiento simultáneo con el electrón  $e_g$  del segundo átomo de manganeso [32], como se muestra en la figura 2.7.



**Figura 2.7.** Representación esquemática de la interacción magnética base de super intercambio en los enlaces  $Mn^{3+}$ -  $O^{2-}$  -  $Mn^{3+}$  de una manganita.

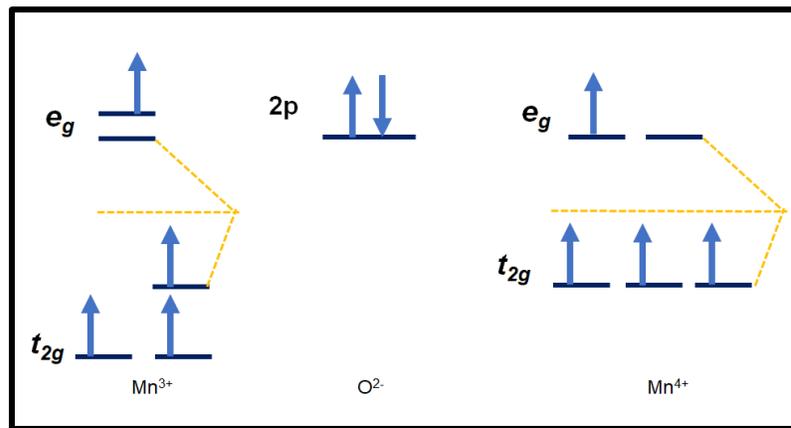
### 2.4.3.2 Interacciones de doble intercambio

La interacción magnética de doble intercambio, se basa en la explicación cualitativa dada por Zener. La presencia de  $Mn^{4+}$  y  $Mn^{3+}$  genera esta interacción y transporte de carga, el mecanismo se da cuando ocurre la transferencia de un electrón del  $Mn^{3+}$  hacia uno  $Mn^{4+}$  mediante  $O^{2-}$ , pero solo funciona si la anchura de una banda parcialmente llena es menor que la energía de la interacción de intercambio de portadores con espines localizados, y de que los espines de los iones del manganeso se ordenen ferromagnéticamente, lo cual facilita que el salto de portador a un orbital vecino tipo *d* vacío. El ordenamiento de espín ya sea espontáneo o generado por un campo magnético externo va acompañado de un fuerte aumento de la conductividad, lo que puede provocar una transición de aislante a conductor según las propuestas de Anderson [35], este efecto conduce a una magnetorresistencia colosal negativa.

Sin embargo, no todas las manganitas presentan la interacción de doble intercambio al tener Mn con diferentes estados de oxidación, tal es el caso de  $LaMnO_3$  y  $CaMnO_3$  que son materiales con comportamiento aislante. Ahora bien, en una manganita de lantano

esta situación puede cambiar al sustituir parcialmente átomos de tierras raras por átomos de un elemento alcalinotérreo, por ejemplo, al dopar con  $\text{Sr}^{2+}$  se producen huecos en parte de los orbitales  $d$  del manganeso, lo cual facilita el doble intercambio que implica el acoplamiento de los espines ferromagnéticos (de acuerdo con Hund) y el salto de electrones  $d$  entre los enlaces  $\text{Mn-O-Mn}$  en los iones  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$  vecinos.

Lo ya dicho, se da cuando el electrón  $e_g$  del  $\text{Mn}^{3+}$  se mueve hacia los niveles de  $e_g$  del  $\text{Mn}^{4+}$  que por efecto de estroncio se encuentra con huecos, pero esto solamente ocurre sí el espín de los electrones  $t_{2g}$  de  $\text{Mn}^{4+}$  se encuentran alineados paralelamente al electrón  $e_g$  del  $\text{Mn}^{3+}$  cumpliendo con la primera regla de Hund. La representación de la interacción de doble intercambio se ilustra con la figura 2.8.



**Figura 2.8.** Representación esquemática de la interacción magnética de doble intercambio en los enlaces  $\text{Mn}^{3+}$ - $\text{O}^{2-}$ - $\text{Mn}^{4+}$  de una manganita.

#### 2.4.4 Transición de fase magnética

Una transición de fase magnética ocurre en la temperatura donde el parámetro de orden se desvanece, esta se define por el comportamiento de la energía, el calor, la magnetización y la susceptibilidad en un punto crítico.

Enherfest propuso la primera clasificación de las transiciones de fase, la cual se rige por las derivadas de la energía libre ( $G$ ). Para una fase de primer orden, la primera derivada de  $G$  respecto a una variable termodinámica exhibe una discontinuidad y para una fase de segundo orden es la segunda derivada con el mismo comportamiento. Por lo tanto, si se toma en cuenta esta clasificación se tendrían transiciones de tercer orden, incluso existirían mayores [37].

Sin embargo, esta clasificación a quedado obsoleta actualmente, no obstante, otra clasificación se guía de lo postulado por Enherfest, la cual divide a las transiciones en primer orden como transiciones discontinuas, las cuales implican un calor latente. Durante la transición se emite o absorbe cierta cantidad de energía de forma lenta, lo que provoca la existencia de fases mixtas en las que se presentan partes del sistema

con una completa transición mientras que otras no. Las de segundo orden, también llamadas transiciones de fase continua, la energía y su primera derivada son continuas, mientras que la segunda es discontinua y no implica calor latente asociado [38].

Hablando de sistemas magnéticos, las transiciones de fase ocurren cuando existe un cambio abrupto en una o más de sus propiedades físicas, que sería considerado como el parámetro de orden. De modo que se clasifican igualmente de primer y segundo orden. También se conocen como transiciones de fase magneto-estructurales (primer orden) en las que las fases mixtas son el cambio de sus propiedades y el acomodo de su estructura, y como transiciones continuas para las de segundo, donde solo existe el cambio de sus propiedades magnéticas [2].

## **2.5 Métodos de síntesis para manganitas**

Para la intención de manganitas se han utilizado diferentes métodos de síntesis para cerámicos, entre ellos se encuentran el método de coprecipitación química, combustión, hidrotermal, sol-gel, mecano-síntesis, entre otros. Siendo el último el método de interés para este trabajo.

### **2.5.1 Mecano-síntesis**

Este método de síntesis, es un proceso eficaz, económico y versátil para la producción de manganitas, se basa en reacciones químicas activadas mecánicamente empleando un molino de bolas de alta energía, su eficacia se ha demostrado recientemente para promover la mecano-síntesis de manganitas nanoestructuradas por la activación mecánica de cloruros y/o compuestos de óxidos para sintetizar perovskitas del tipo  $\text{LaMnO}_3$ , con un tratamiento térmico posterior [39].

#### *2.5.1.1 Molienda de alta energía*

La molienda de alta energía se basa fundamentalmente en reacción sólida y durante todo el proceso los reactivos y los productos permanecen en estado sólido. El proceso consiste en la colocación de los precursores y el material de molienda (bolas o balines de acero endurecido, cerámica o carburo de tungsteno) en un contenedor hueco de acero inoxidable o cerámica, este último se coloca en el equipo encargado de hacerlo girar para realizar la molienda de alta energía llevando así a la síntesis del material de interés [40].

El proceso de molienda de alta energía también se utiliza para la reducción del tamaño del polvo en el interior del molino, que en consecuencia de los continuos impactos se reducirá el tamaño de sus partículas, aunque igual hay un proceso donde estas se unen

por soldadura en respuesta del impacto, se rompen y se juntan nuevamente, por lo que gracias a esto se obtienen polvos de menor tamaño y con un tamaño de partícula controlado, siendo un proceso de afinado y homogenización de polvos. Durante el proceso debido a los impactos la morfología de los polvos se modifica, apareciendo uniones frías, pero igualmente nuevas partículas como resultado de una combinación entre los polvos, reactivos o materias primas que han sido introducidas [41].

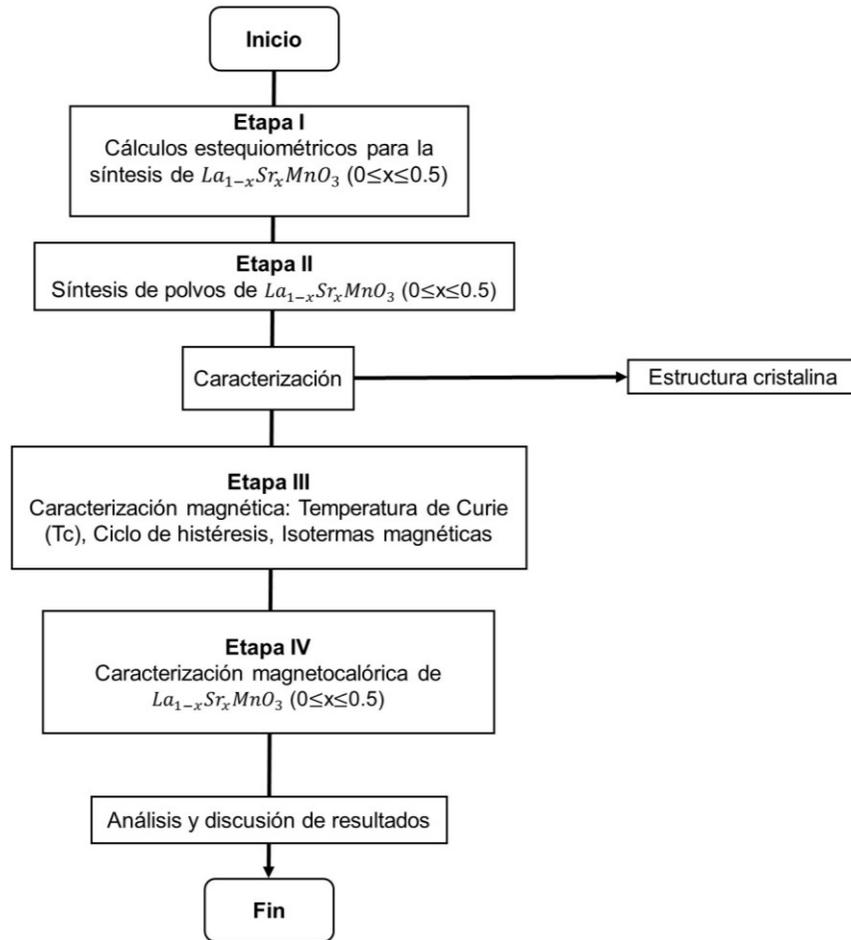
Las variables más importantes a tener en cuenta en el proceso es el tipo de bolas, la temperatura, la velocidad de giro del molino o intensidad de molienda, el tipo de molino, la atmósfera y los propios materiales de interés.

## Capítulo III. Desarrollo experimental

El capítulo III describe el desarrollo experimental que se siguió para evaluar y discutir el efecto del dopaje con  $\text{Sr}^{2+}$  en el comportamiento magnetocalórico de  $\text{LaMnO}_3$ .

### 3.1. Diagrama experimental

El planteamiento del desarrollo experimental de la presente tesis se muestra en la figura 3.1.



**Figura 3.1** Diagrama del desarrollo experimental de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ).

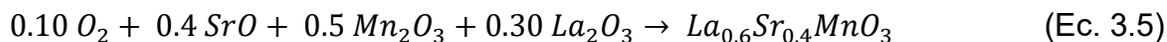
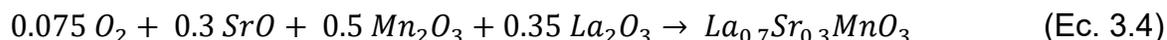
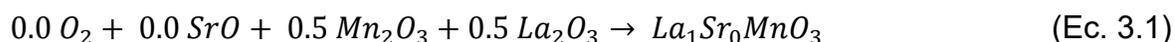
En la primera etapa del desarrollo experimental, se realizaron los cálculos estequiométricos de las respectivas concentraciones de  $\text{Sr}^{2+}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) para la síntesis de la manganita de lantano ( $\text{LaMnO}_3$ ). En la segunda etapa se sintetizaron las muestras mediante molida de bolas de alta energía y posteriormente se sometieron a tratamiento térmico. Una vez obtenidos los polvos se realizó la caracterización de la

estructura cristalina por análisis de difracción de rayos X. Para la tercera etapa, se realizó la caracterización magnética ( $T_C$ , ciclo de histéresis e isothermas magnéticas) se procedió a la caracterización magnetocalórica de todas las muestras (etapa IV). Finalmente se analizaron y discutieron los resultados obtenidos.

### 3.2. Cálculos estequiométricos

En esta sección se presentan los cálculos realizados para la síntesis de la manganita de lantano en las concentraciones de estroncio a analizar.

Para determinar la cantidad necesaria de los precursores a utilizar en las concentraciones deseadas se hicieron cálculos estequiométricos partiendo de las siguientes reacciones:



El oxígeno está considerado dentro de las reacciones, debido a que la síntesis se lleva a cabo en una atmósfera que no es controlada. A continuación, se muestra la tabla 3.1 la cual contiene los pesos moleculares de cada uno de los precursores, y la tabla 3.2 que corresponde a los pesos moleculares calculados de las composiciones de  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  y  $0.5$ ).

**Tabla 3.1.** Peso molecular de los precursores.

Precursor	Peso molecular (g/mol)
$O_2$	32
SrO	103.62
$Mn_2O_3$	157.86
$La_2O_3$	325.82

**Tabla 3.2.** Pesos moleculares calculados de las composiciones de  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  y  $0.5$ ).

Composición	Peso molecular (g/mol)
$LaMnO_3$	241.84
$La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$	236.71
$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$	231.58
$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	226.45
$La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$	221.32
$La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$	216.19

Se consideraron 5 gramos de polvo molido a obtener para cada una de las concentraciones ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  y  $0.5$ ). Con los datos de la tabla 3.1 y 3.2 es posible realizar los cálculos del peso para cada precursor, como se muestra en los siguientes puntos:

- Para  $LaMnO_3$ :

$$5g \text{ de LSM} * \frac{1 \text{ mol de } LaMnO_3}{241.84g \text{ de } LaMnO_3} * \frac{0.5 \text{ mol de } Mn_2O_3}{1 \text{ mol de } LaMnO_3} * \frac{157.86g \text{ de } Mn_2O_3}{1 \text{ mol de } Mn_2O_3} = \mathbf{1.6318g \text{ de } Mn_2O_3}$$

$$5g \text{ de LSM} * \frac{1 \text{ mol de } LaMnO_3}{241.84g \text{ de } LaMnO_3} * \frac{0.5 \text{ mol de } La_2O_3}{1 \text{ mol de } LaMnO_3} * \frac{325.82g \text{ de } La_2O_3}{1 \text{ mol de } La_2O_3} = \mathbf{3.3681g \text{ de } La_2O_3}$$

- Para LSM ( $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ ):

$$5g \text{ de LSM} * \frac{1 \text{ mol de LSM}}{231.58g \text{ de LSM}} * \frac{0.2 \text{ mol de SrO}}{1 \text{ mol de LSM}} * \frac{103.62g \text{ de SrO}}{1 \text{ mol de SrO}} = 0.4474g \text{ de SrO}$$

$$\rightarrow (0.4474 * 1.22) \rightarrow \mathbf{0.5458g \text{ de SrO}}$$

$$5g \text{ de LSM} * \frac{1 \text{ mol de LSM}}{231.58g \text{ de LSM}} * \frac{0.5 \text{ mol de } Mn_2O_3}{1 \text{ mol de LSM}} * \frac{157.86g \text{ de } Mn_2O_3}{1 \text{ mol de } Mn_2O_3} = \mathbf{1.7041g \text{ de } Mn_2O_3}$$

$$5g \text{ de LSM} * \frac{1 \text{ mol de LSM}}{231.58g \text{ de LSM}} * \frac{0.40 \text{ mol de La}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol de LSM}} * \frac{325.82g \text{ de La}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol de La}_2\text{O}_3} \\ = \mathbf{2.8138g \text{ de La}_2\text{O}_3}$$

$$5g \text{ de LSM} * \frac{1 \text{ mol de LSM}}{231.58g \text{ de LSM}} * \frac{0.050 \text{ mol de O}_2}{1 \text{ mol de LSM}} * \frac{32 \text{ g de O}_2}{1 \text{ mol de O}_2} = \mathbf{0.03454 \text{ g de O}_2}$$

- Para LSM (La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>):

$$5g \text{ de LSM} * \frac{1 \text{ mol de LSM}}{226.45g \text{ de LSM}} * \frac{0.3 \text{ mol de SrO}}{1 \text{ mol de LSM}} * \frac{103.62g \text{ de SrO}}{1 \text{ mol de SrO}} = 0.6863g \text{ de SrO} \\ \rightarrow (0.6863 * 1.22) \rightarrow \mathbf{0.8372g \text{ de SrO}}$$

$$5g \text{ de LSM} * \frac{1 \text{ mol de LSM}}{226.45g \text{ de LSM}} * \frac{0.5 \text{ mol de Mn}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol de LSM}} * \frac{157.86g \text{ de Mn}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol de Mn}_2\text{O}_3} \\ = \mathbf{1.7428g \text{ de Mn}_2\text{O}_3}$$

$$5g \text{ de LSM} * \frac{1 \text{ mol de LSM}}{226.45g \text{ de LSM}} * \frac{0.35 \text{ mol de La}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol de LSM}} * \frac{325.82g \text{ de La}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol de La}_2\text{O}_3} \\ = \mathbf{2.5179g \text{ de La}_2\text{O}_3}$$

$$5g \text{ de LSM} * \frac{1 \text{ mol de LSM}}{226.45g \text{ de LSM}} * \frac{0.075 \text{ mol de O}_2}{1 \text{ mol de LSM}} * \frac{32 \text{ g de O}_2}{1 \text{ mol de O}_2} = \mathbf{0.05299 \text{ g de O}_2}$$

- Para LSM (La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub>):

$$5g \text{ de LSM} * \frac{1 \text{ mol de LSM}}{221.32g \text{ de LSM}} * \frac{0.4 \text{ mol de SrO}}{1 \text{ mol de LSM}} * \frac{103.62g \text{ de SrO}}{1 \text{ mol de SrO}} = 0.9363g \text{ de SrO} \\ \rightarrow (0.9363 * 1.22) \rightarrow \mathbf{1.1422g \text{ de SrO}}$$

$$5g \text{ de LSM} * \frac{1 \text{ mol de LSM}}{221.32g \text{ de LSM}} * \frac{0.5 \text{ mol de Mn}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol de LSM}} * \frac{157.86g \text{ de Mn}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol de Mn}_2\text{O}_3} \\ = \mathbf{1.7831g \text{ de Mn}_2\text{O}_3}$$

$$5g \text{ de LSM} * \frac{1 \text{ mol de LSM}}{221.32g \text{ de LSM}} * \frac{0.30 \text{ mol de La}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol de LSM}} * \frac{325.82g \text{ de La}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol de La}_2\text{O}_3} \\ = \mathbf{2.2082g \text{ de La}_2\text{O}_3}$$

$$5g \text{ de LSM} * \frac{1 \text{ mol de LSM}}{221.32g \text{ de LSM}} * \frac{0.10 \text{ mol de O}_2}{1 \text{ mol de LSM}} * \frac{32 \text{ g de O}_2}{1 \text{ mol de O}_2} = \mathbf{0.0722 \text{ g de O}_2}$$

- Para LSM ( $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ):

$$5g \text{ de LSM} * \frac{1 \text{ mol de LSM}}{216.19g \text{ de LSM}} * \frac{0.5 \text{ mol de SrO}}{1 \text{ mol de LSM}} * \frac{103.62g \text{ de SrO}}{1 \text{ mol de SrO}} = 1.1982g \text{ de SrO}$$

$$\rightarrow (1.1982 * 1.22) \rightarrow \mathbf{1.4618g \text{ de SrO}}$$

$$5g \text{ de LSM} * \frac{1 \text{ mol de LSM}}{216.19g \text{ de LSM}} * \frac{0.5 \text{ mol de Mn}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol de LSM}} * \frac{157.86g \text{ de Mn}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol de Mn}_2\text{O}_3}$$

$$= \mathbf{1.8254g \text{ de Mn}_2\text{O}_3}$$

$$5g \text{ de LSM} * \frac{1 \text{ mol de LSM}}{216.19g \text{ de LSM}} * \frac{0.25 \text{ mol de La}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol de LSM}} * \frac{325.82g \text{ de La}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol de La}_2\text{O}_3}$$

$$= \mathbf{1.8838g \text{ de La}_2\text{O}_3}$$

$$5g \text{ de LSM} * \frac{1 \text{ mol de LSM}}{216.19g \text{ de LSM}} * \frac{0.125 \text{ mol de O}_2}{1 \text{ mol de LSM}} * \frac{32 g \text{ de O}_2}{1 \text{ mol de O}_2} = \mathbf{0.0925 g \text{ de O}_2}$$

Es notable que el SrO está en exceso (1.22), se justifica ya que este se encuentra muy hidratado y para la evitar la falta de material se incrementa la cantidad del precursor. Puesto que en previos estudios [42], se ha encontrado que el 22% en exceso de SrO es óptimo para asegurar la introducción de un mol de estroncio en la estructura cristalina, al ser sintetizado y tratado térmicamente, en este caso para la formación de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  en las composiciones deseadas y obtener los gramos necesarios. De modo que el 1.22 se establece como un factor para la obtención de los gramos requeridos del precursor de acuerdo a la estequiometría más un 22%.

La tabla 3.3 reúne la cantidad en peso requerida da cada precursor para obtener 5 gramos de la manganita de lantano dopada con estroncio a las respectivas concentraciones que se muestran en la misma.

**Tabla 3.3.** Cantidad estequiométrica en peso de cada precursor para la obtención de las composiciones deseadas.

<b><math>\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3</math></b>			
<b>Concentración</b>	<b>Precursor</b>	<b>Peso (g)</b>	<b><math>\Sigma</math> (g)</b>
0	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	1.6318	4.9999
	$\text{La}_2\text{O}_3$	3.3681	
0.1	$\text{O}_2$	0.2188	4.9998

	SrO	1.6672	
	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.0970	
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0168	
0.2	O <sub>2</sub>	0.03454	4.9998
	SrO	0.4474	
	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.7041	
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.8138	
0.3	O <sub>2</sub>	0.0529	4.9999
	SrO	0.6863	
	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.7428	
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.5179	
0.4	O <sub>2</sub>	0.0722	4.9998
	SrO	0.9363	
	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.7831	
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.2082	
0.5	O <sub>2</sub>	0.0925	4.9999
	SrO	1.1982	
	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.8254	
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.8838	

### 3.3 Reactivos

Para la realización de este trabajo se requirió de reactivos de alta pureza para la síntesis de las manganitas de La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>, dichos materiales se muestran en la tabla 3.4, se incluye la marca del reactivo, su pureza y su peso molecular en (g/mol).

Como pequeña observación, se utilizaron solamente óxidos con elementos finales de la manganita, esto para evitar una purificación y eliminación de elementos no deseados.

**Tabla 3.4.** Información de los reactivos utilizados para la síntesis de las de las manganitas de  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  en las composiciones deseadas.

Reactivo	Marca	Pureza (%)	Peso molecular (g/mol)
Óxido de Estroncio (SrO)	Sigma-Aldrich	99.9	103.62
Óxido de Manganeso ( $Mn_2O_3$ )	Sigma-Aldrich	99	157.87
Óxido de Lantano ( $La_2O_3$ )	Sigma-Aldrich	99.99	325.81

### 3.4 Equipos

Para la síntesis, caracterización y análisis de las muestras obtenidas se utilizaron los siguientes equipos que a continuación se describen y se muestran una imagen representativa de cada uno, dando a conocer su nombre y el propósito de su utilización en el desarrollo de la presente tesis, ya sea para la parte de síntesis o caracterización de la estructura cristalina y propiedades magnéticas y magnetocalóricas. Su mención se realiza de acuerdo al orden que han sido utilizados en base a desarrollo experimental.

#### ***Molino de alta energía***

El molino utilizado para la síntesis del material de interés a las composiciones deseadas, fue el molino marca Spex Sample Prep modelo 8000D (figura 3.2) con una velocidad de 1080 ciclos por minuto, dicha molienda funciona por oscilaciones agitando el material y las bolas, describiendo una forma parecida a un 8 o un infinito, ya que se tiene un movimiento en un mismo eje adelante y atrás, además existen movimientos laterales más cortos, como resultado se tiene aleaciones mecánicas con los polvos o síntesis del material.



*Figura 3.2. Molino de alta energía marca Spex Sample Prep modelo 8000D.*

### **Horno eléctrico**

Para el tratamiento térmico posterior de las muestras obtenidas se empleó el horno eléctrico de mufla tubular que lleva por nombre Horno Lindberg blue (figura 3.3) de 3 pulgadas de diámetro con 3 zonas de mismas condiciones para una temperatura uniforme, dicho horno es utilizado para el tratamiento térmico de los polvos previamente sintetizados con el molino de alta energía, como nota importante al momento de realizar el tratamiento térmico esta se llevó a cabo en una atmosfera oxidante de aire.



*Figura 3.3. Horno Lindberg blue de 3".*

### **Difracción de rayos X**

El difractor utilizado fue el modelo D8 advance marca Bruker (figura 3.4) con un tubo de rayos X de Cu. La difracción de rayos X es un método de caracterización cuyo fundamento básico es la ley de difracción de Bragg, la caracterización solo es útil en materiales cristalinos, esta describe la estructura cristalina, la cristalinidad y el tamaño de cristal del material de interés, así como algunos otros parámetros de red.

En el proceso de caracterización se coloca una muestra de nuestro material en un porta muestras, mismo que será irradiado con un haz de rayos X, estos son difractados y registrados. Haciendo posible que mediante los picos de difracción se identifique lo anteriormente mencionado.



*Figura 3.4. Diffractómetro modelo D8 advance marca Bruker.*

### ***Magnetómetro de muestra vibrante***

Otro equipo utilizado para la caracterización de las manganitas, fue el magnetómetro MV Micro Sense modelo EV7 (figura 3.5), dicho equipo se empleó para la determinación de las propiedades magnéticas, como lo es la susceptibilidad magnética, la coercitividad o la magnetización específica entre otras propiedades, el fundamento base del mismo es la ley de Faraday, mismo que dice que un campo magnético variable produce un campo eléctrico, este último es medido y nos revela información sobre el campo magnético.

En las pruebas la muestra es vibrada de manera perpendicular al campo magnético generado, con una variación de temperaturas, para poder observar cambios en el comportamiento magnético a causa de esta variación, como lo es en ensayos de la temperatura de Curie.



*Figura 3.5. Magnetómetro MV Micro Sense modelo EV7, las imágenes a la derecha muestran un acercamiento al equipo, haciendo visible la cámara de temperatura señalada con la circunferencia roja.*

### 3.5 Ensayos

Los cálculos estequiométricos necesarios para la obtención de las manganitas y sus posteriores ensayos están en este mismo capítulo, dichos cálculos fueron realizados con la finalidad de obtener 5g de polvo por cada composición, con cálculos en peso para cada reactivo.

La primera parte consistió en la síntesis de los polvos, el primer paso fue la molienda de alta energía, esta fue de cinco horas, con la finalidad de obtener el material con la estructura deseada, se utilizarón bolas de acero endurecido con una relación de 10:1 de bolas: polvo, mediante una molienda de 5 horas en 4 ciclos de 90 minutos cada uno, pero para aumentar las fases de interés y la cristalinidad del mismo se procedió como segundo paso a realizar un tratamiento térmico a 1100°C. durante tres horas, con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10°C por cada minuto y un tiempo de permanencia de 2 horas.

La segunda parte fue la caracterización de los polvos obtenidos en la síntesis, la caracterización estructural y cristalina se realizó con la difracción de rayos X, lo cual arroja información de las fases formadas y su cristalinidad. Posteriormente se caracterizaron sus propiedades magnéticas de interés con la aplicación de un campo magnético de +18 a -18 kOe, las cuales fueron: ciclo de histéresis, temperatura de Curie y el barrido de isothermas, de forma similar, ya que la magnetización se mide en emu/g fue necesario poner el material en recipientes plásticos, y posterior a la caracterización se pesó nuevamente la cantidad de material analizado, esta caracterización se llevó a cabo con el magnetómetro de muestra vibrante, y finalmente mediante las ecuaciones de Arrot y los datos obtenidos en la caracterización magnética se midió el cambio de entropía magnética observando el cambio de transiciones de fases. La determinación de la temperatura de Curie es similar al proceso anteriormente mencionado, pero con un recipiente de un polímero más resistente a un mayor rango de temperaturas, con un campo magnético aplicado de 10 kOe y un rango de temperatura de 90 a 400 K con variaciones de 15 K.

Para la obtención de las isothermas magnéticas, estas se obtienen de ensayos donde se coloca la muestra a la temperatura mínima deseada y se aplica un campo magnético de 0 a 18 kOe con avances mínimos en este, en cada paso se mide la magnetización al igual que la temperatura y los campos fijos, cuando se llega hasta el máximo valor del campo aplicado se incrementa la temperatura, y nuevamente se repite el proceso de incrementar hasta el máximo valor de campo aplicado y se repite el proceso hasta la temperatura máxima que se desea evaluar.

En los ensayos de magnetización se trabajó con incrementos de 3 K, se realizó la misma metodología que para obtener los ciclos de histéresis magnéticos a temperatura ambiente, pero con recipientes hechos de un polímero con una resistencia a un mayor

rango de temperaturas, todo esto con el fin de caracterizar el cambio que existe entre el comportamiento magnético de ferromagnético a paramagnético.

Con los resultados de las isotermas magnéticas, los cuales son: temperatura, magnetización y campo aplicado es posible calcular el cambio de entropía con la relación de Maxwell, ya que describe el cambio de entropía magnético por la aparición de un campo magnético, y con una integración de la función que es el área bajo la curva, a través del método del trapecio, se puede calcular dicha área, mediante particiones regulares, dado que en el apartado experimental los intervalos de temperatura y campo de medición fueron pequeños, permite obtener un valor aproximado a  $\Delta S_{max}$ .

Considerando la magnitud de  $|\Delta S_{max}|$  y la anchura a una altura media de los gráficos, el producto de  $\Delta S_M$  máximo y  $\delta T_{FWHM}$  da como resultado la capacidad de refrigeración (CR).

## Capítulo IV. Resultados

---

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos durante el desarrollo experimental de la síntesis de la manganita de lantano dopada con estroncio de fórmula  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) mediante el método de síntesis de molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico.

Este apartado se organiza en tres secciones, empezando con la caracterización de la estructura cristalina y comportamiento magnético de las diferentes mezclas de precursores molidas y tratadas térmicamente, modificando la concentración de  $\text{Sr}^{2+}$  en  $\text{LaMnO}_3$ . En la segunda sección se analizan algunas propiedades magnetocalóricas, como la temperatura de Curie de los polvos sintetizados y las isothermas magnéticas a diferentes campos magnéticos. Finalmente, en el tercer apartado, se determinan las propiedades magnetocalóricas de las composiciones seleccionadas, particularmente la entropía y la capacidad de refrigeración.

### **4.1 Síntesis de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0.5$ , $\Delta x = 0.1$ )**

La síntesis de las manganitas se realizó con la molienda de alta energía de las mezclas estequiométricas de  $\text{SrO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  y  $\text{La}_2\text{O}_3$  para sintetizar 5 gramos de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ,  $\Delta x = 0.1$ ). Para determinar si las manganitas se sintetizaron exitosamente, se analizó la estructura cristalina y las propiedades magnéticas de los polvos sintetizados. Se presentan a continuación los resultados obtenidos.

#### **4.1.1 Caracterización de la estructura cristalina de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0.5$ , $\Delta x = 0.1$ )**

Para la determinación de la estructura cristalina, se empleó la técnica de Difracción de rayos X (DRX), tal como se comentó en el tercer apartado de esta tesis. Se determinó la estructura cristalina de todas las muestras molidas y tratadas térmicamente, debido a que es sabido que las muestras que son sometidas a molienda, no logran sinterizar las manganitas deseadas, sólo se obtiene un material activado térmicamente con una gran amorfización [43]. Los polvos obtenidos fueron sometidos a ensayos de difracción de RX con el objetivo de conocer las fases presentes y así determinar la eficiencia del proceso de síntesis de la manganita de lantano dopada a las diferentes concentraciones de estroncio. Los resultados se presentan en las figuras 4.1 a 4.7.

En la figura 4.1 se muestra el difractograma de la manganita de lantano sin estroncio ( $x=0$ ), es posible observar que el difractograma corresponde al patrón de difracción de

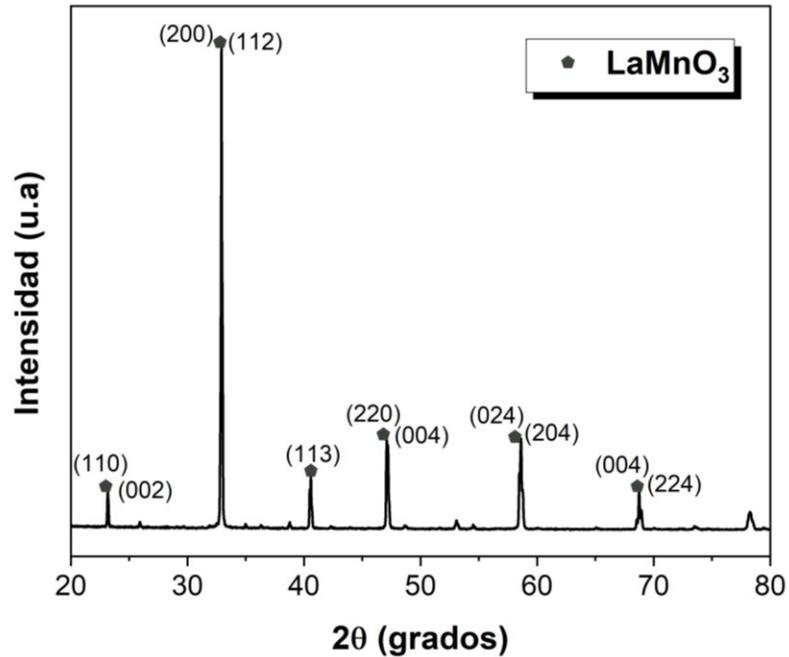
la composición  $\text{LaMnO}_3$ , el cual se identifica con el COD # 96-100-6142 y corresponde a una estructura cristalina ortorrómbica con grupo espacial,  $Pnma$ , del cual se detallará más información en la figura 4.2. Los picos que se presentan en el difractograma y que corresponden a los planos que presentan difracción al cumplir con la Ley de Bragg, son característicos de esta fase, además se observan picos superpuestos que corresponden a dos planos que difractan en el mismo ángulo, lo cual es propio de la estructura. A esta composición se trata de un sistema cristalino ortorrómbico  $Pnma$  (62) (ver figura 4.2), con ello se confirma que la manganita cumple teóricamente con la diferencia de tamaños entre los iones del sitio A ( $\text{La}^{3+}$ ) y los aniones [8], dando como resultado un factor de tolerancia o de Goldschmidt, propio de una celda ortorrómbica, el cual está determinado por los radios de los iones que se encuentran en un ordenamiento tipo perovskita, de acuerdo a la siguiente relación:

$$t = \frac{r_{La} + r_O}{\sqrt{2}(r_{Mn} + r_O)} \quad (\text{Ec. 4.1})$$

Donde  $r_{La}$  y  $r_{Mn}$  corresponden a los radios iónicos de los cationes (sitios A y B) lantano y manganeso respectivamente, y  $r_O$  indica el radio iónico del oxígeno. Haciendo uso de esta ecuación y con los valores de los radios iónicos obtenidos del trabajo de Shannon (ver tabla 4.1) [44], el factor de tolerancia para esta composición es de 0.9543. De acuerdo al resultado la estructura que se presenta es una perovskita ortorrómbica ligeramente distorsionada al cumplir con  $1 > t > 0.91$  que menciona la literatura [29] [32].

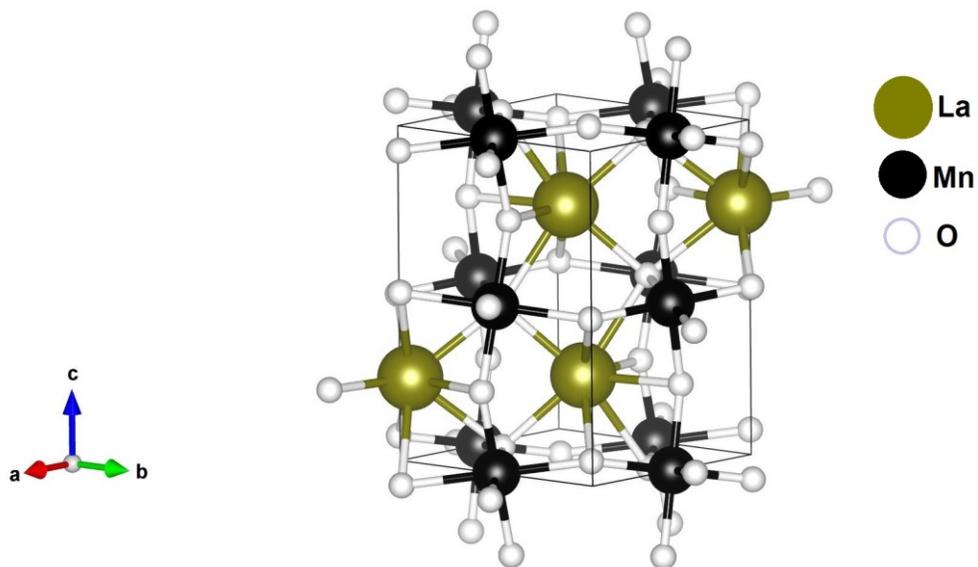
**Tabla 4.1** Valor de los radios iónicos [44].

Ion	Radio iónico (Å)
$\text{La}^{3+}$	1.36
$\text{Sr}^{2+}$	1.44
$\text{Mn}^{3+}$	0.645
$\text{O}^{2-}$	1.40



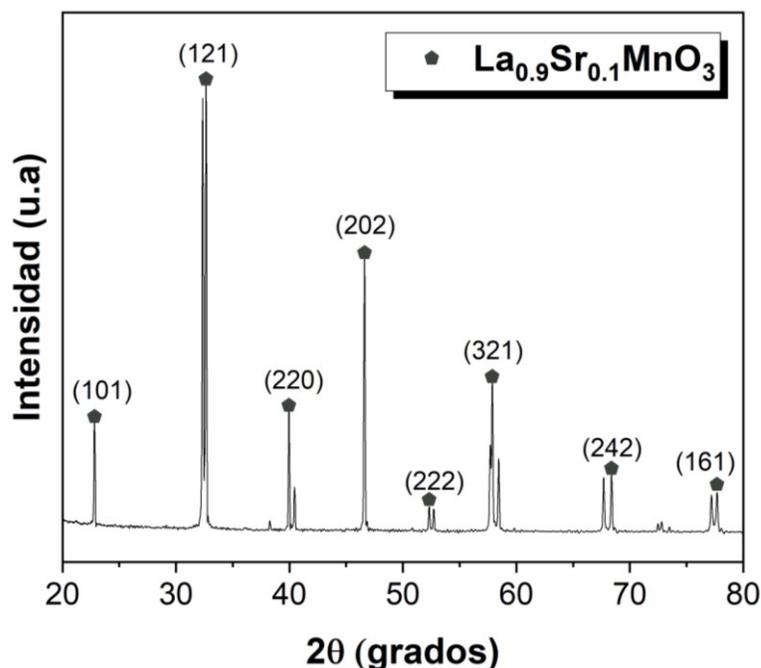
**Figura 4.1.** Difractograma de mezclas de  $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$  molidas y tratadas térmicamente para obtener  $\text{LaMnO}_3$ .

Tal como se observa en la figura 4.2, donde se muestra la celda unitaria de la manganita sintetizada, existen esfuerzos de tensión y compresión en los enlaces Mn-O, además de que la inclinación de los octaedros  $\text{MnO}_6$  es visible, lo cual es típico de materiales sintetizados por molienda de alta energía y es esperable que afecte sobre sus propiedades magnéticas.



**Figura 4.2.** Estructura de  $\text{LaMnO}_3$  (elaborado con software VESTA).

La figura 4.3 muestra el difractograma de la composición  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ . Tal como se aprecia, este difractograma se obtuvo empleando como fuente de radiación cobre, con lo cual los picos de difracción están en diferentes ángulos al resto de muestras, las cuales se analizaron con fuente de cobalto. Lo anterior fue debido a un problema con el equipo empleado, sin embargo, el tipo de fuente, no afecta al análisis.



**Figura 4.3** Difractograma de mezclas de  $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SrO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$  molidas y tratadas térmicamente para obtener  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ .

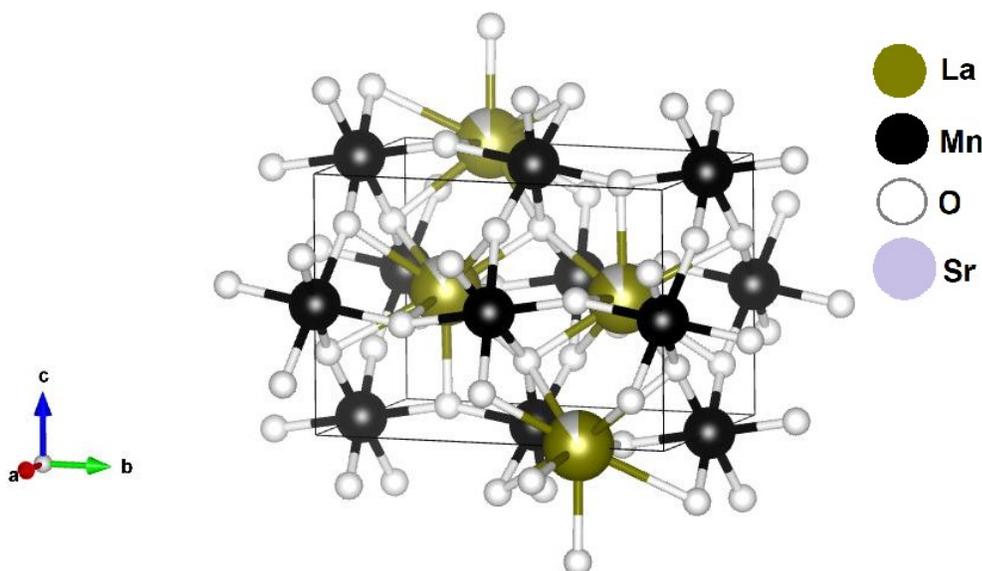
El DRX a  $x = 0.1$  se identifica con el COD 96-152-1337, corresponde a un sistema cristalino ortorrómbico con grupo espacial  $Pnma$  (62) (ver figura 4.4). A partir de esta composición es posible calcular el factor de tolerancia con la expresión que se muestra a continuación.

$$t = \frac{(1-x)r_{\text{La}} + xr_{\text{Sr}} + r_{\text{O}}}{\sqrt{2}(r_{\text{Mn}} + r_{\text{O}})} \quad (\text{Ec. 4.2})$$

Donde  $x$  indica la concentración de estroncio con respecto al lantano y  $r_{\text{Sr}}$  el radio iónico del catión  $\text{Sr}^{2+}$ . En base a los valores ya mostrados de los radios iónicos, se obtiene que el factor de tolerancia es de 0.9571.

El factor de tolerancia para  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  en comparación con la manganita de lantano sin dopar aumentó ciertamente, esto indica una ligera distorsión de la estructura a pesar de conservar el mismo sistema ortorrómbico. En la figura 4.4 muestra la representación

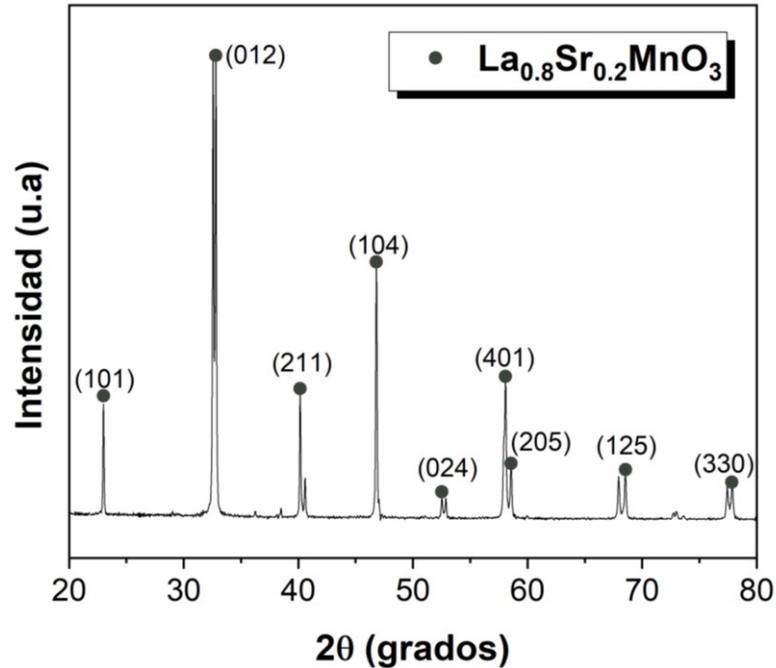
de la estructura de  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ , en ella los átomos de estroncio y lantano están ubicados en fracciones en un mismo sitio, cabe mencionar que lo adecuado sería cambiar las posiciones de  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Sr}^{2+}$ , sin embargo, el programa por el cual ha sido elaborada limita hacer dicho cambio. No obstante, el análisis del efecto del dopaje con estroncio en la estructura es posible mediante sus parámetros de red encontrando para  $a = 5.5146 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.7920 \text{ \AA}$  y  $c = 5.5437 \text{ \AA}$ , con ello se confirma lo anterior. Existe un incremento y una disminución en los parámetros que refleja la distorsión, de tal forma que, al incorporar estroncio en los sitios del lantano, es de esperarse que el factor de tolerancia aumente a medida que la concentración del elemento dopante lo haga ( $\text{Sr}^{2+}$ ), dando como resultado el cambio de estructura.



**Figura 4.4.** Estructura de  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  (elaborado con software VESTA).

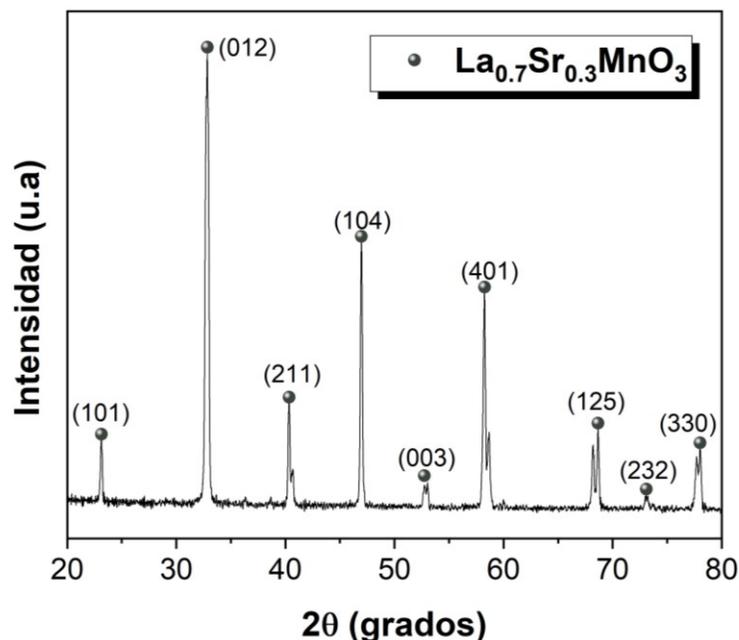
La figura 4.5 muestra el difractograma de la composición  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ . Tal como se puede observar, los picos del difractograma son los característicos de una  $\text{LaMnO}_3$  con estructura cristalina trigonal con grupo espacial  $R\bar{3}m$  (160) dopada a 0.2 molar de  $\text{Sr}^{2+}$ , el COD que corresponde al patrón de RX es el # 96-153-3719. En base a los valores ya mostrados de los radios iónicos, se obtiene que el factor de tolerancia para  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  es de 0.9598.

El valor resultante pertenece a  $t > 0.91$ , lo cual indica que la estructura presenta una ligera distorsión pasando de una estructura ortorrómbica  $Pnma$  (62) a una trigonal-hexagonal  $R\bar{3}m$  (160) cuando la manganita de lantano es dopada a una concentración  $x = 0.2$ . A esta composición se encontró que los parámetros de red para  $a$  y  $b = 5.5220 \text{ \AA}$  y  $c = 6.6862 \text{ \AA}$ .

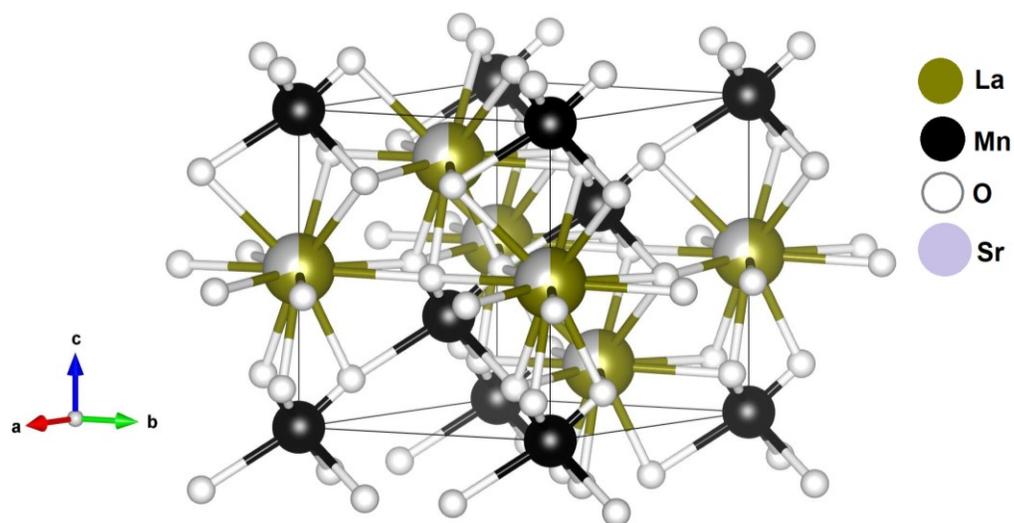


**Figura 4.5** Difractograma de mezclas de  $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SrO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$  molidas y tratadas térmicamente para obtener  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ .

En la figura 4.6, donde se muestra el difractograma de la manganita de lantano, dopada con 0.3 mol de estroncio, se observan los mismos picos característicos de la manganita sin dopar, además de sus planos cristalográficos a esta concentración de  $\text{Sr}^{2+}$ , el COD 96-153-3727 identifica el patrón de difracción RX que se presenta. A  $x = 0.3$  se obtuvo el mismo sistema cristalino y grupo espacial de  $x = 0.2$ , su factor de tolerancia es de 0.9626. Esto se ve reflejado en los parámetros de red encontrados de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  siendo de diferentes valores aun tratándose del mismo sistema cristalino trigonal-hexagonal  $R3m$  (160) (ver figura 4.5). Para  $a$  y  $b = 5.4850 \text{ \AA}$  y  $c = 6.6700 \text{ \AA}$ , en contraste con los parámetros de red de  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ , se observa una ligera disminución.



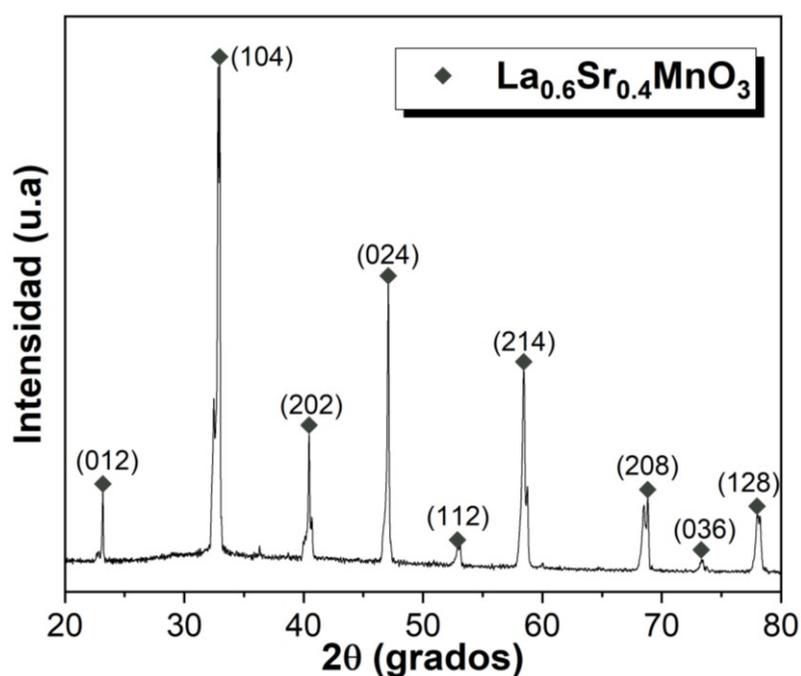
**Figura 4.6.** Difractograma de mezclas de  $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SrO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$  molidas y tratadas térmicamente para obtener  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .



**Figura 4.7** Estructura de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (elaborado con software VESTA).

En la figura 4.7, en la que se muestra la estructura cristalina obtenida mediante el software VESTA con un dopaje de 0.3 mol de estroncio, se observa que los átomos de estroncio comparten la misma ubicación que los átomos de lantano, se muestra la fracción por átomo  $\text{La}^{3+}$  a 0.7 y  $\text{Sr}^{2+}$  a 0.3. De igual forma, los octaedros  $\text{MnO}_6$  han cambiado la dirección de su inclinación con respecto a  $x = 0$  de estroncio debido a la distorsión de la estructura.

La figura 4.8 muestra el difractograma de  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ , en la cual coinciden todos los picos de difracción de la muestra con el patrón de difracción RX con el COD 96-153-3289, en el cual se siguen observando los picos característicos de  $\text{LaMnO}_3$ . Es notorio que los planos (012) y (104) se encuentran ubicados en picos diferentes respecto al eje  $x$ , lo que indica en diferentes ángulos de difracción,  $2\theta$ . De igual forma, los planos restantes son distintos a la composición de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , esto puede atribuirse a que el sistema cristalino sigue siendo trigonal, pero el grupo espacial ha cambiado a  $R3c$  (167), al igual que los parámetros de red se tienen valores para  $a$  y  $b = 5.4843 \text{ \AA}$  y  $c = 13.3594 \text{ \AA}$ , como se muestra existe un aumento significativo en “ $c$ ”. El factor de tolerancia para esta composición es de 0.9653.

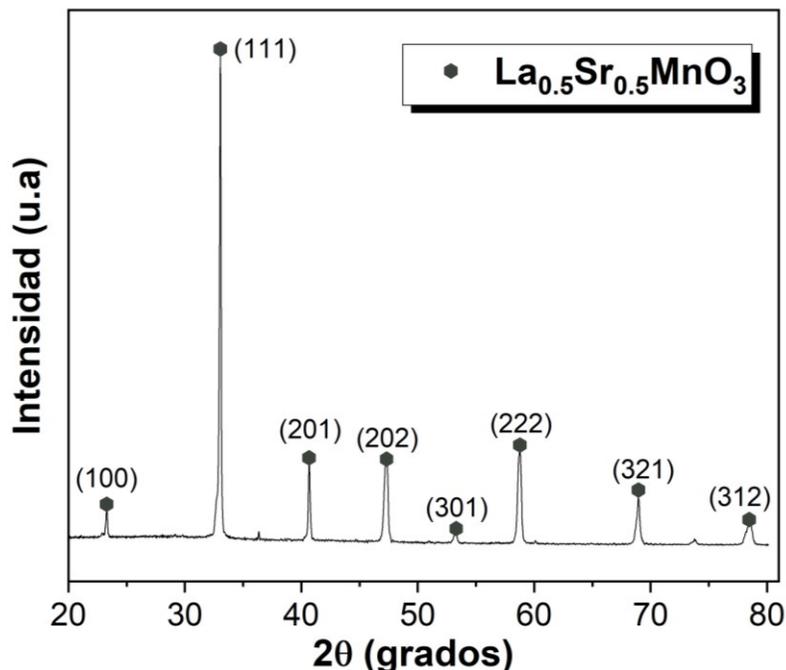


**Figura 4.8.** Difractograma de mezclas de  $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SrO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$  molidas y tratadas térmicamente para obtener  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ .

Finalmente, para la composición  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ , se muestra su difractograma en la figura 4.9, como se observa los planos han cambiado totalmente a comparación de las concentraciones  $x = 0$  y 0.3 que son las más representativas al ser sistemas cristalinos distintos. Por otro lado, el patrón de difracción de rayos X corresponde a una manganita de lantano dopada con  $\text{Sr}^{2+}$  a 0.5 molar el cual se identifica con el COD 96-400-118.

El sistema cristalino cambia a tetragonal para estos niveles de dopaje (ver figura 4.10) con grupo espacial  $P4/m$  (83). A esta composición se tiene un factor de tolerancia de 0.9681, y como se ha mostrado en párrafos anteriores, cada vez aumenta más, y, por ende, la distorsión de la estructura que se refleja en el aumento o reducción de los

parámetros de red, para este nivel de dopaje se determinaron los parámetros de red  $a$  y  $b = 8.6061 \text{ \AA}$  y  $c = 3.8381 \text{ \AA}$ .



**Figura 4.9.** Difractograma de mezclas de  $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SrO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$  molidas y tratadas térmicamente para obtener  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ .

La figura 4.10, donde se presenta la estructura cristalina de la manganita de lantano dopada con 0.5 mol de estroncio, muestra los átomos de lantano compartiendo el mismo espacio con los átomos de estroncio a una concentración de  $x = 0.5$  por cada uno. Al parecer, la inclinación de los octaedros  $\text{MnO}_6$  en la estructura no se presenta, esto se debe a que los átomos de  $\text{Sr}^{2+}$  no se representan en su totalidad, lo cual limita observar la distorsión que ha sufrido la estructura desde  $x = 0$  a  $x = 0.5$ . Sin embargo, aunque no se observe en esta representación o simulación elaborada en VESTA, es probable que se produzca una distorsión de la estructura que genere modificaciones en los ángulos y posiblemente, en la inclinación del octaedro  $\text{MnO}_6$ , debido a la diferencia entre los radios iónicos del  $\text{La}^{3+}$  y del  $\text{Sr}^{2+}$ , los cuales son 1.36 y 1.44  $\text{Å}$  respectivamente.

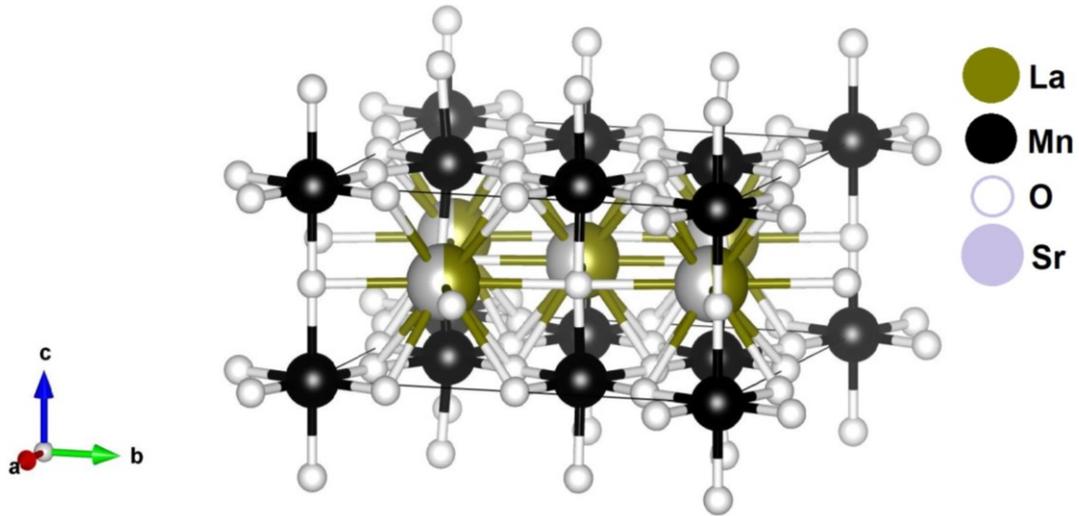


Figura 4.10. Estructura de  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  (elaborado con software VESTA).

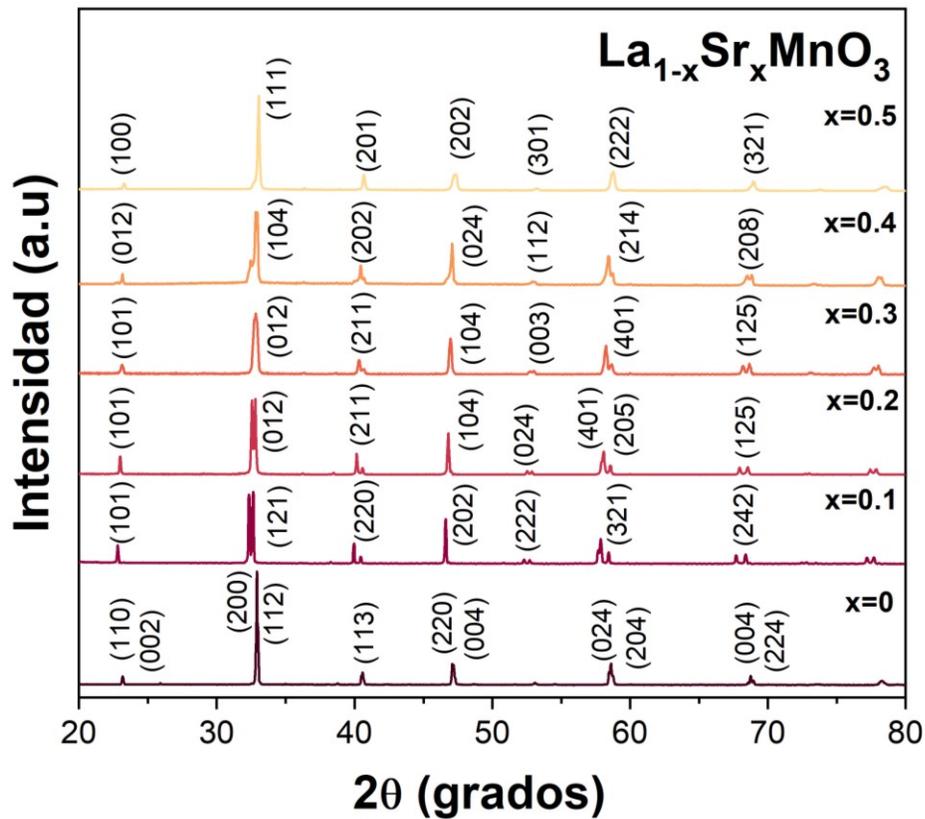


Figura 4.11. Difractogramas de mezclas de  $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SrO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$  molidas y tratadas térmicamente para obtener  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  y  $0.5$ )

El difractograma de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  a las diferentes concentraciones analizadas se muestra en la figura 4.11, los patrones de DRX han sido unidos en uno solo para lograr

comparar las concentraciones de Sr<sup>2+</sup> en la manganita de lantano. Se parte de  $x = 0$  en donde es posible apreciar los planos de una estructura ortorrómbica, la cual se conserva hasta  $x = 0.1$ , a medida que la concentración de estroncio aumenta los planos cambian a una estructura trigonal ( $x = 0.2, 0.3$  y  $0.4$ ) y después a una tetragonal ( $x = 0.5$ ). Otro aspecto observable es el aumento de la intensidad de los picos, con la introducción del elemento dopante, en  $x = 0$  los picos no tienen altos valores de intensidad, pero en  $x = 0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$  se ven con valores altos, en cierto punto podrían considerarse contantes. Sin embargo, para  $x = 0.5$  la intensidad ha vuelto a disminuir incluso en el  $2\theta$  cercano a 55 grados uno de los picos no se logra apreciar, la anchura de los mismos disminuye a partir de  $x = 0.2$  de Sr<sup>2+</sup>, haciéndose cada vez más finos y angostos dependiendo de la concentración.

De forma resumida la tabla 4.2 contiene información estructural de La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) obtenida del análisis de difracción de rayos X.

**Tabla 4.2** Información estructural de La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> ( $0 \leq x \leq 0.5$ ).

Composición	Sistema cristalino	Grupo espacial	Parámetros de red			
LaMnO <sub>3</sub>	Ortorrómbico	<i>Pnma</i> (62)	$a \neq b \neq c$	$a = 5.5367 \text{ \AA}$	$b = 5.7473 \text{ \AA}$	$c = 7.6929 \text{ \AA}$
La <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub>	Ortorrómbico	<i>Pnma</i> (62)		$a = 5.5146 \text{ \AA}$	$b = 7.7920 \text{ \AA}$	$c = 5.5437 \text{ \AA}$
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub>	Trigonal (ejes hexagonales)	<i>R3m</i> (160)	$a = b \neq c$	$a = 5.5220 \text{ \AA}$	$c = 6.6862 \text{ \AA}$	
La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>		<i>R3m</i> (160)		$a = 5.4850 \text{ \AA}$	$c = 6.6700 \text{ \AA}$	
La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> MnO <sub>3</sub>		<i>R3c</i> (167)		$a = 5.4843 \text{ \AA}$	$c = 13.3594 \text{ \AA}$	
La <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub>	Tetragonal	<i>P4/m</i> (83)		$a = 8.6061 \text{ \AA}$	$c = 3.8381 \text{ \AA}$	

El análisis realizado confirma que la manganita de lantano al ser dopada con un ion diferente, específicamente con el catión de Sr<sup>2+</sup> en posiciones del La<sup>3+</sup> al que se tiene inicialmente en los sitios A de la estructura provoca la distorsión de la estructura ortorrómbica a una distorsión trigonal para después ser una tetragonal.

## 4.2 Propiedades magnéticas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0.5$ , $\Delta x=0.1$ )

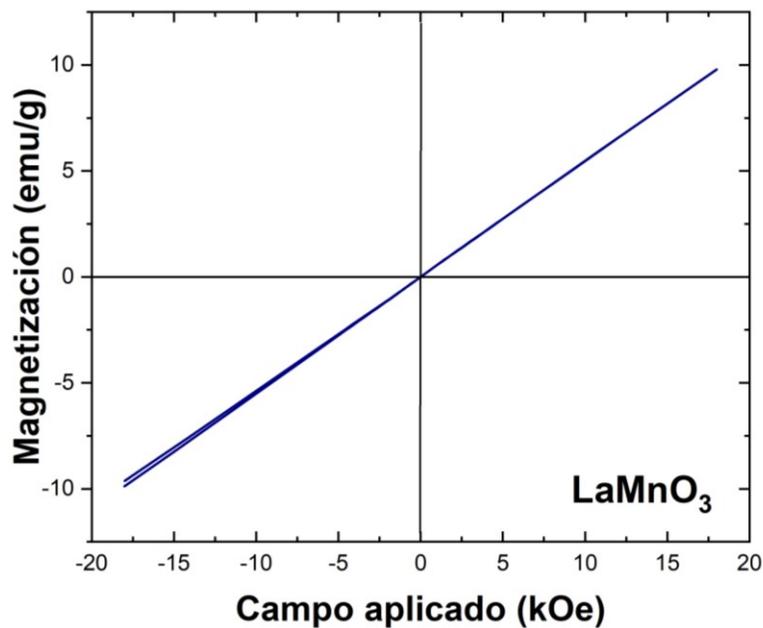
En este apartado se reúnen los resultados obtenidos del análisis de las diferentes muestras mediante la técnica de magnetometría de muestra vibrante. La evaluación de comportamiento magnético se realizó aplicando un campo desde los +18 kOe a los -18 kOe a temperatura ambiente para determinar sus propiedades magnéticas.

De la figura 4.12 a la 4.17 se muestran los ciclos de histéresis magnéticos para cada composición, a partir de la figura 4.15 se observa un comportamiento ferromagnético de todas las muestras ( $x = 0.2, 0.3, 0.4$  y  $0.5$ ). Para cada nivel de dopaje se ha determinado las propiedades magnéticas tales como: la magnetización específica ( $M$ ), la magnetización remanente ( $M_r$ ), la magnetización de saturación ( $M_s$ ), el campo coercitivo ( $H_c$ ) y la susceptibilidad magnética ( $\chi$ ) según sea el caso.

La figura 4.12 muestra el ciclo de histéresis magnético de  $\text{LaMnO}_3$  sin dopar ( $x = 0$ ) a temperatura ambiente, se puede observar un comportamiento lineal que es característico de materiales antiferromagnéticos o paramagnéticos, dado que la muestra presenta este comportamiento es posible determinar la susceptibilidad magnética mediante la pendiente de la recta, la cual cumple con la siguiente relación:

$$M = \chi H \quad (\text{Ec. 4.3})$$

Donde  $M$  es igual a la magnetización específica (emu/g),  $H$  es el campo aplicado (kOe) y  $\chi$  es la susceptibilidad magnética (emu/gkOe). Teniendo en cuenta la ecuación 4.3 y con ayuda del software OriginPro 8, se obtuvo que  $\chi = 5.4427 \times 10^{-4}$  emu/gkOe, la magnetización específica para este material es de 9.7 emu/g a 18 kOe. De acuerdo a los resultados, y conociendo las interacciones magnéticas que fueron descritas en el capítulo de marco teórico de esta tesis [35], se concluye que el comportamiento de este material es paramagnético a temperatura ambiente, ya que su temperatura de Curie está por debajo de la misma.



**Figura 4.12.** Ciclo de histéresis a temperatura ambiente de LaMnO<sub>3</sub> tratada térmicamente.

Para corroborar el orden magnético de la LaMnO<sub>3</sub> sin el efecto térmico del ambiente, se determinó el ciclo de histéresis magnético a la temperatura más baja que permitió el dispositivo empleado (-165 °C), el resultado se presenta en la figura 4.13. Tal como se observa, la muestra presenta un comportamiento ligeramente ferromagnético cuando se encuentra expuesta a un campo de -1 a 1 kOe, dicho comportamiento se atribuye a los defectos inducidos durante la síntesis de la muestra por molienda de alta energía, la magnetización específica que alcanza a 18 kOe en 108 K es de 1.11 emu/g.

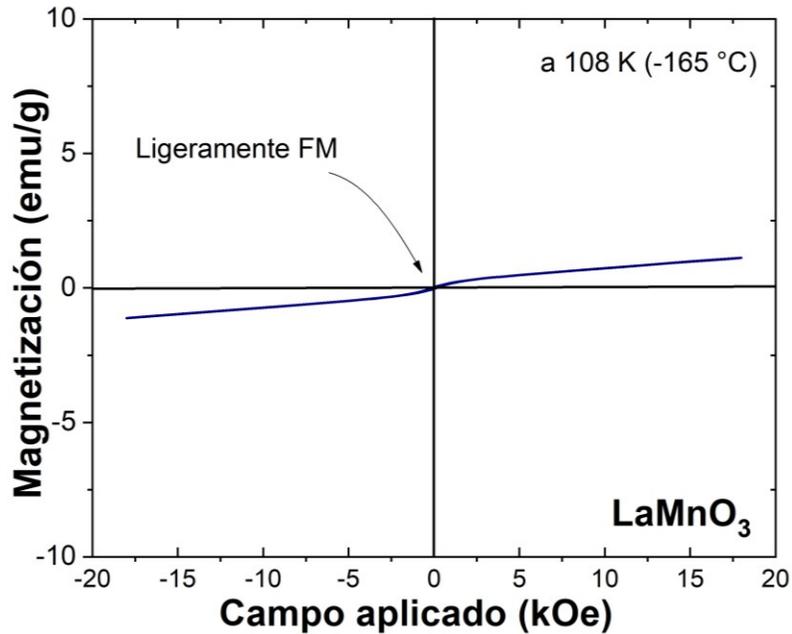
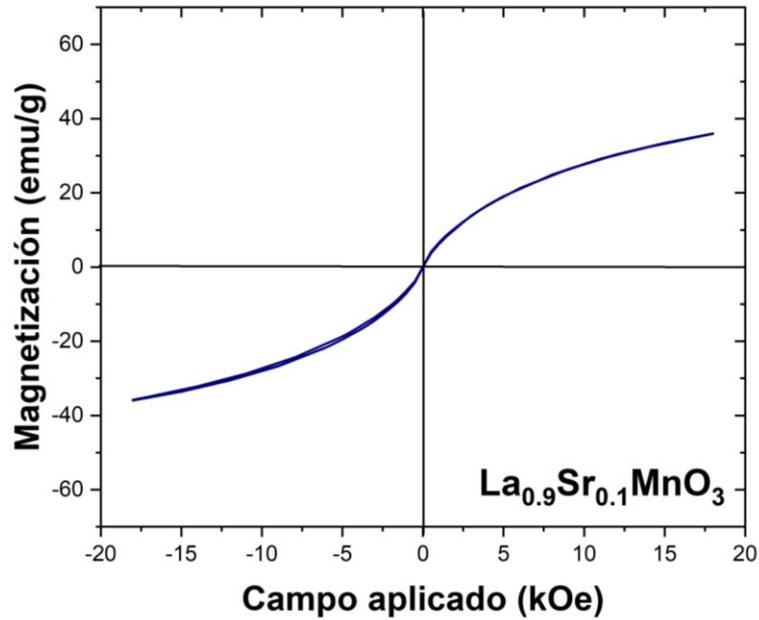


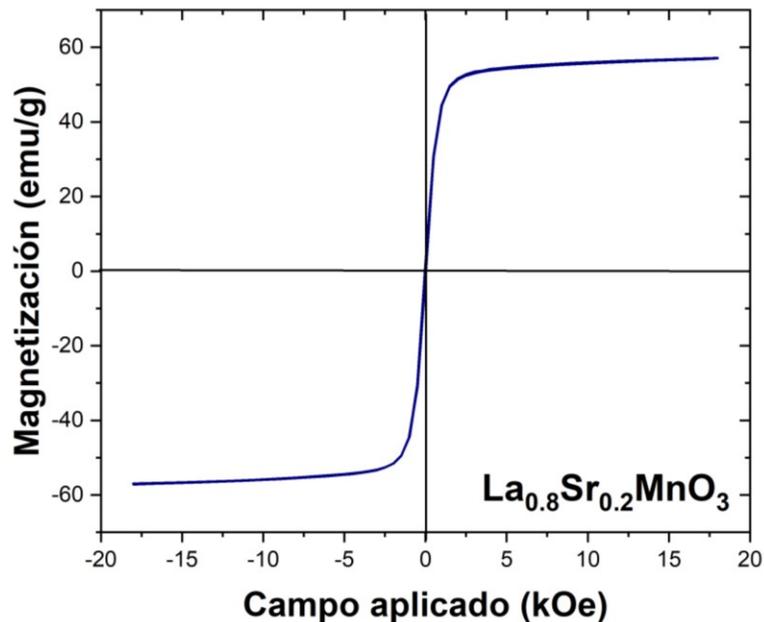
Figura 4.13. Ciclo de histéresis a  $-165 \text{ }^\circ\text{C}$  de  $\text{LaMnO}_3$  tratada térmicamente.

En el ciclo de histéresis magnético de la muestra dopada con 0.1 mol de estroncio,  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ , mostrado en la figura 4.14, se observa que este material presenta un comportamiento ferromagnético, detectando un cambio de antiferromagnético, mostrado por la muestra sin dopaje a ferromagnético, atribuido a la incorporación parcial en los átomos de  $\text{La}^{3+}$  por los átomos de  $\text{Sr}^{2+}$ . A esta composición se determinó que el valor de la magnetización específica a  $18 \text{ kOe}$  es de  $35.98 \text{ emu/g}$ , en el primer cuadrante inferior de la gráfica se muestra una parte del ciclo de histéresis con una ligera separación entre las líneas que lo forman (es visible por el grosor de la línea). Sin embargo, no es suficiente para determinar el campo coercitivo ( $H_c$ ) y la magnetización remanente ( $M_r$ ) ya que son prácticamente 0, en otras palabras,  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  no presenta estas propiedades.



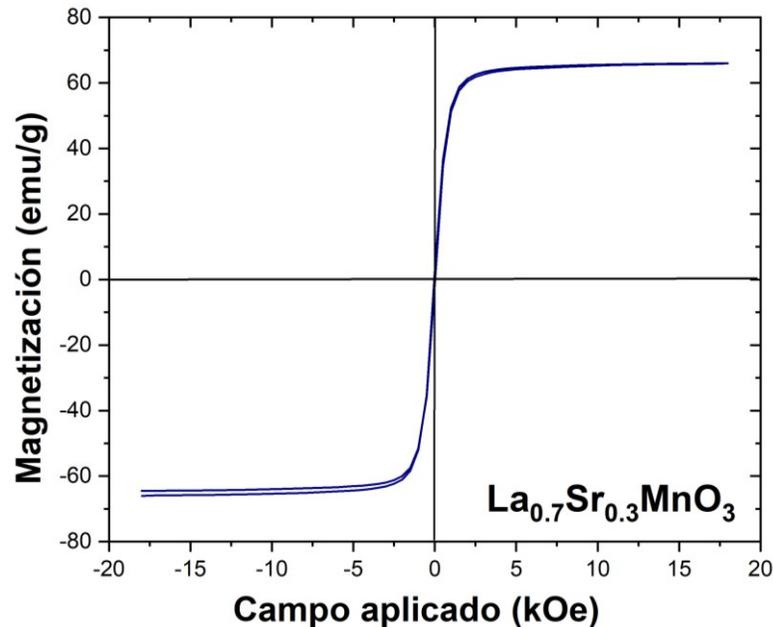
**Figura 4.14.** Ciclo de histéresis a temperatura ambiente de  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  tratada térmicamente.

Para la manganita  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (ver figura 4.15), la magnetización de saturación ( $M_s$ ) es de 57.12 emu/g, en cuanto a su magnetización remanente ( $M_r$ ) y campo coercitivo ( $H_c$ ) son prácticamente cero, lo cual indica que al dejar de aplicar el campo la manganita regresará a su estado original, característica muy interesante para la aplicación como materiales magnetocalóricos, en los cuales no interesa que el material quede imantado.



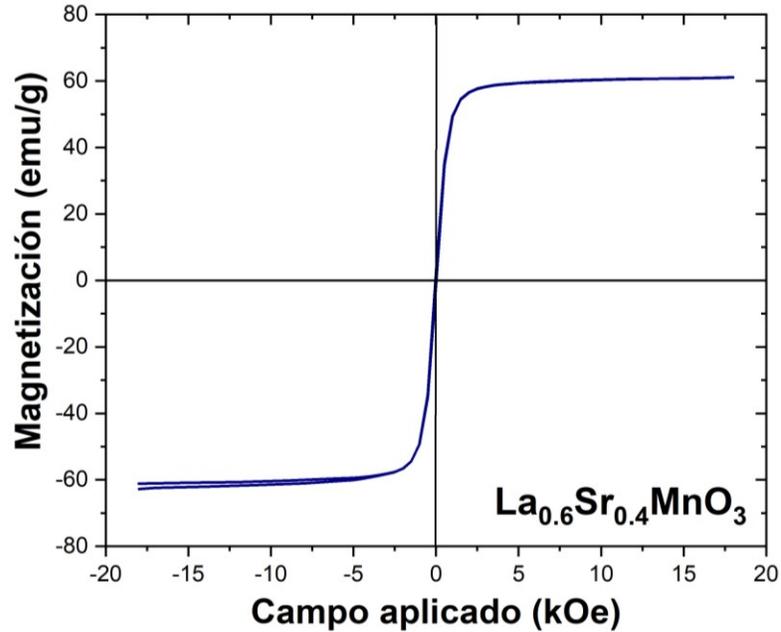
**Figura 4.15.** Ciclo de histéresis a temperatura ambiente de  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  tratada térmicamente.

En la figura 4.16 se muestra el ciclo de histéresis de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , como se puede observar, el material presenta el mismo comportamiento ferromagnético, por lo que  $M_r$  y  $H_c$  son casi nulos. Sin embargo, la magnetización de saturación ( $M_s$ ) ha aumentado de 57.12 a 66 emu/g para  $x = 0.3$ , debido a que, al aumentar el nivel de dopaje, se incrementa la presencia de átomos de  $\text{Sr}^{2+}$  provocando el cambio de valencia del manganeso de  $\text{Mn}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{4+}$ , es decir aumentó la existencia del ion  $\text{Mn}^{4+}$  en la estructura, provocando mayor movimiento de los  $e_g$  por huecos, de tal forma que la magnetización se verá incrementada.



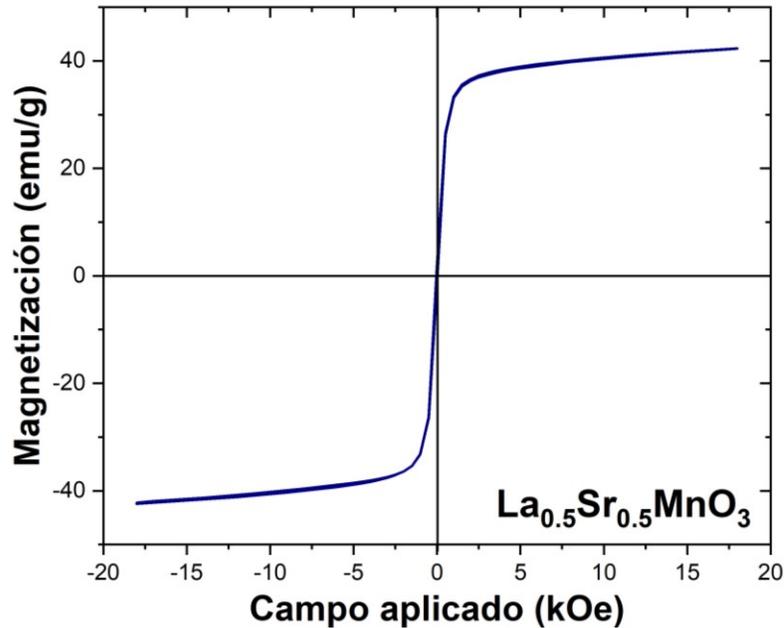
**Figura 4.16.** Ciclo de histéresis a temperatura ambiente de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  tratada térmicamente.

El ciclo de histéresis de  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  se muestra en la figura 4.17, es apreciable que el comportamiento magnético para este nivel de dopaje ( $x = 0.4$ ) es ferromagnético. En cuanto a su magnetización de saturación ( $M_s$ ) existe una disminución de 5 emu/g en comparación con  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  obteniendo para  $x = 0.4$  el valor de  $M_s$  es igual a 61 emu/g, de igual forma el material no presenta campo coercitivo ni magnetización remanente. Es posible que la disminución de la magnetización esté dada por la consecuencia de la distorsión de la estructura, lo que provoca que la cercanía de los enlaces Mn-O-Mn disminuya y la distancia de los enlaces Mn-O incremente, poniendo en condiciones desfavorables el mecanismo de salto del electrón ( $e_g$ ) responsable de las propiedades magnéticas.



**Figura 4.17.** Ciclo de histéresis a temperatura ambiente de  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  tratada térmicamente.

La figura 4.18 muestra el ciclo de histéresis de  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ , como se ha venido mostrando el comportamiento es propio de un material ferromagnético sin presencia de  $H_c$  y  $M_r$ . A esta composición la magnetización de saturación es de 42.34 emu/g, como se observa a  $x = 0.5$  se ha dado una reducción notable de la magnetización en contraste con las demás muestras ( $x = 0, 0.2, 0.3$  y  $0.4$ ). De modo que el nivel de dopaje a medida que se incrementa, la distorsión de la estructura también lo hace, intuyendo que la cercanía o distancia de los enlaces involucrados en la interacción magnética de doble intercambio se vea afectada, por lo que también el movimiento de electrones lo estará, teniendo como resultado la disminución de la magnetización.



**Figura 4.18.** Ciclo de histéresis a temperatura ambiente de  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  tratada térmicamente.

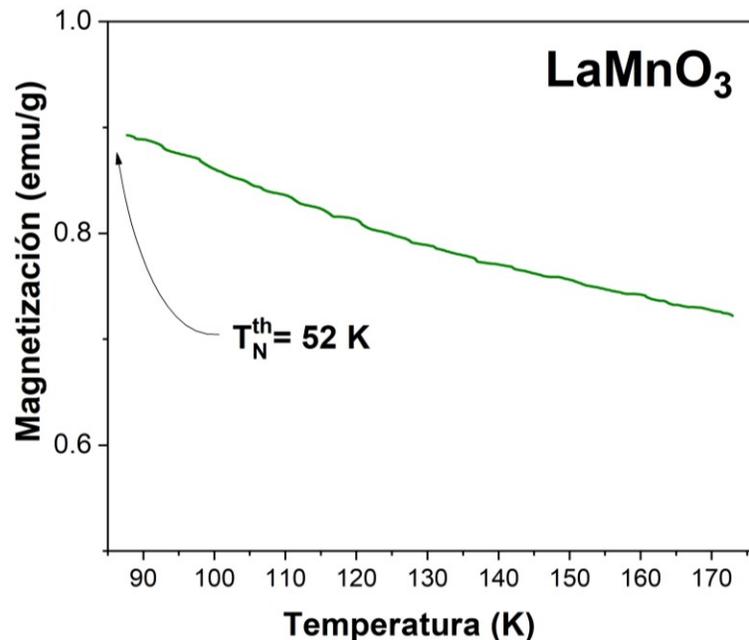
El comportamiento magnético de estos materiales, aunque aumenta o disminuya su magnetización muestran que su campo coercitivo ( $H_c$ ) y su magnetización remanente ( $M_r$ ) son cercanas a cero, por lo que es favorable, ya que se entiende que el material no presenta pérdidas en el proceso de magnetización y desmagnetización teniendo un campo magnético fácilmente reversible [1]. De igual forma se puede considerar que las manganitas de lantano dopadas a las diferentes concentraciones de  $\text{Sr}^{2+}$  no presentan histéresis, lo que aumenta su capacidad de enfriamiento magnético, y en consecuencia aumenta su potencial para aplicaciones magnetocalóricas.

#### 4.2.1 Determinación de la Temperatura de Curie de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0.5$ , $\Delta x=0.1$ )

La determinación de la temperatura de Curie se realizó evaluando las muestras aplicando un campo constante de 10 kOe, en un rango de temperatura de 280 a 400 K con variaciones de 15 K para cada composición. Desde la figura 4.19 a la 4.24 se muestran las curvas de magnetización vs la temperatura obtenidas de los ensayos acompañadas del gráfico de la derivada de  $\delta M/\delta T$  que permitió la determinación de la temperatura de Curie, a excepción de  $\text{LaMnO}_3$ , mediante el análisis matemático de la curva por el software OriginPro 8.

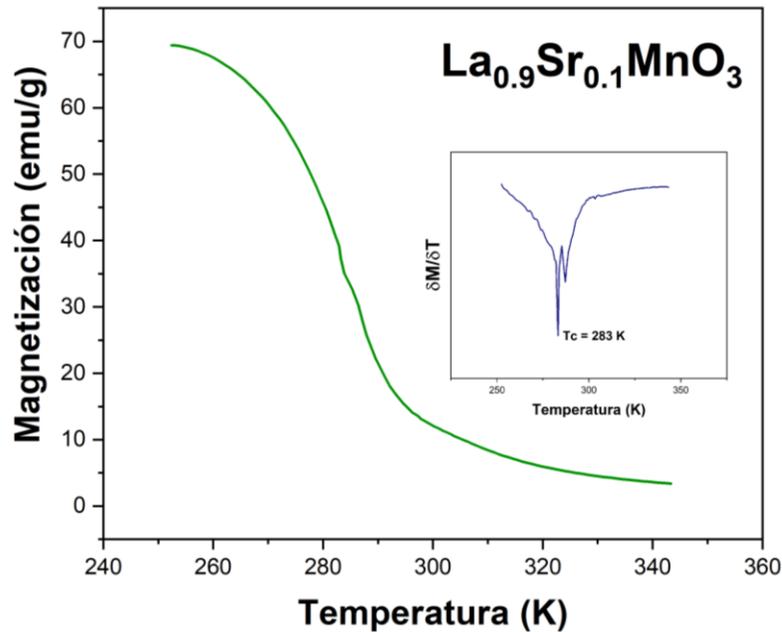
A partir de la figura 4.16 se observa la transformación de segundo orden de ferromagnético a paramagnético ya que la magnetización decrece de forma gradual hasta cero cuando la temperatura aumenta, la disminución depende del nivel de dopaje con estroncio.

La figura 4.19 muestra la curva de magnetización vs la temperatura de  $\text{LaMnO}_3$ , al ser un material con comportamiento antiferromagnético, no se habla de su temperatura de Curie sino de su temperatura de Néel, en donde la muestra pasa de antiferromagnético a paramagnético, la temperatura en donde ocurre la transformación y los espines magnéticamente ordenados cambian a estar desapareados es a  $-221^\circ \text{C}$ . Por lo tanto, se determinó que la transición de fase magnética ocurre a 52 K para la manganita de lantano sin dopar. Cabe mencionar que no es posible observar el cambio de pendiente en la figura, ya que es menor al límite de detección del equipo con el que ha sido evaluada la muestra.



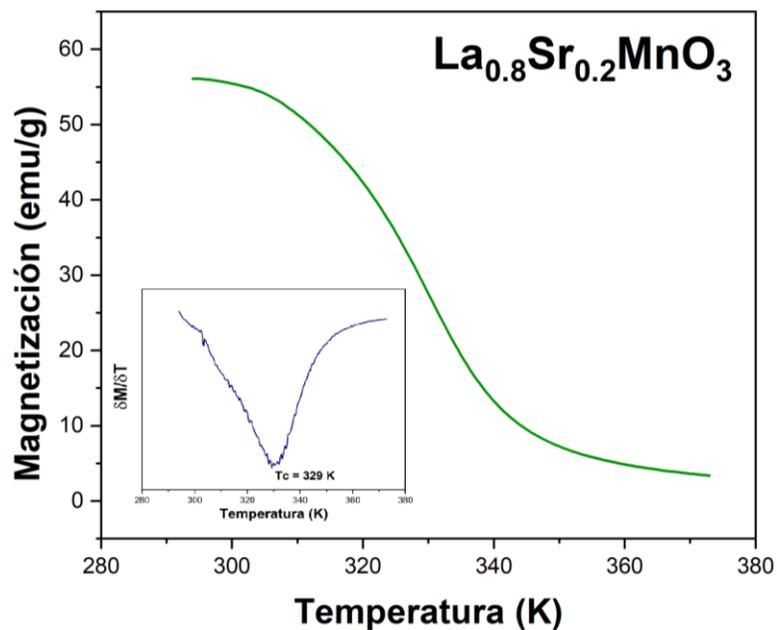
**Figura 4.19.** Curva de magnetización vs la temperatura de  $\text{LaMnO}_3$  para la determinación de la temperatura de Néel

Del mismo modo que para la composición sin dopar, se determinó la temperatura de Curie para la manganita dopada con 0.1 mol de estroncio, la cual se determinó a partir de la curva de magnetización a un campo de 10 kOe vs la temperatura, la curva obtenida se muestra en la figura 4.20, donde se aprecia el cambio brusco de orden ferromagnético a comportamiento paramagnético, correspondiente a la temperatura en la que el material pierde el ordenamiento de los espines magnéticos. Dicha temperatura ( $T_c$ ) es de 283 K.



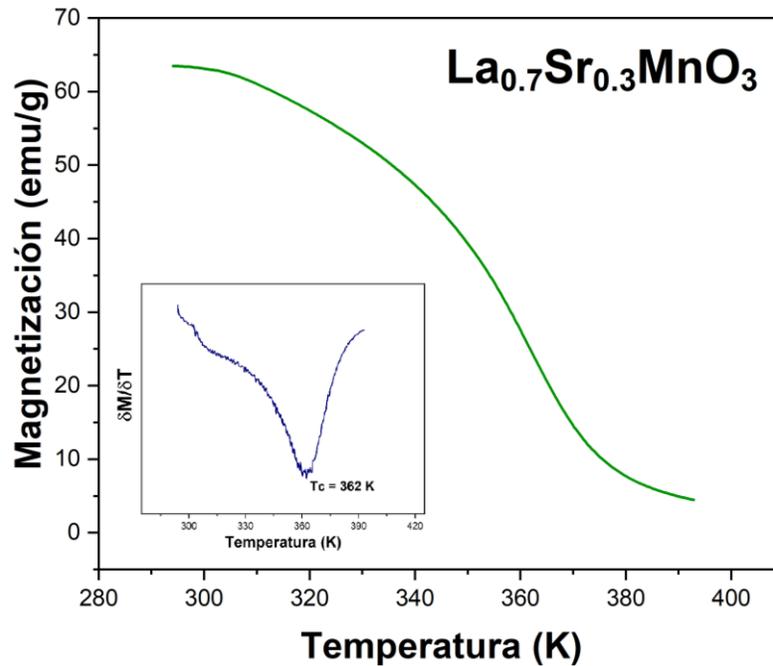
**Figura 4.20.** Curva de magnetización vs la temperatura de  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  para la determinación de la temperatura de Curie mediante la derivada de  $\delta M / \delta T$ .

En la figura 4.21 se muestra la curva de magnetización vs la temperatura de  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ . En el gráfico del lado inferior izquierdo se observa que la temperatura de Curie es de aproximadamente 329 K, por lo que a esa temperatura se estima que la transformación de ferromagnético a paramagnético se dé completamente. Dado que la disminución de la magnetización es continua la transición de fase también lo será.



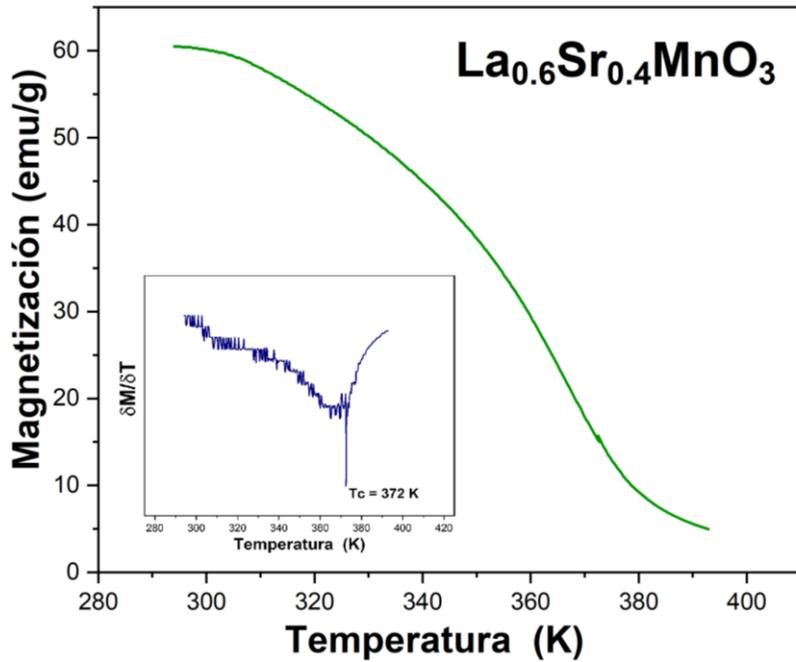
**Figura 4.21.** Curva de magnetización vs la temperatura de  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  para la determinación de la temperatura de Curie mediante la derivada de  $\delta M / \delta T$ .

Para la manganita  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (ver figura 4.22) se tiene una curva de magnetización vs la temperatura, que muestra la disminución gradual de la magnetización dando lugar a la transición de fase ferromagnética a paramagnética, teniendo una temperatura de Curie aproximada de 362 K.



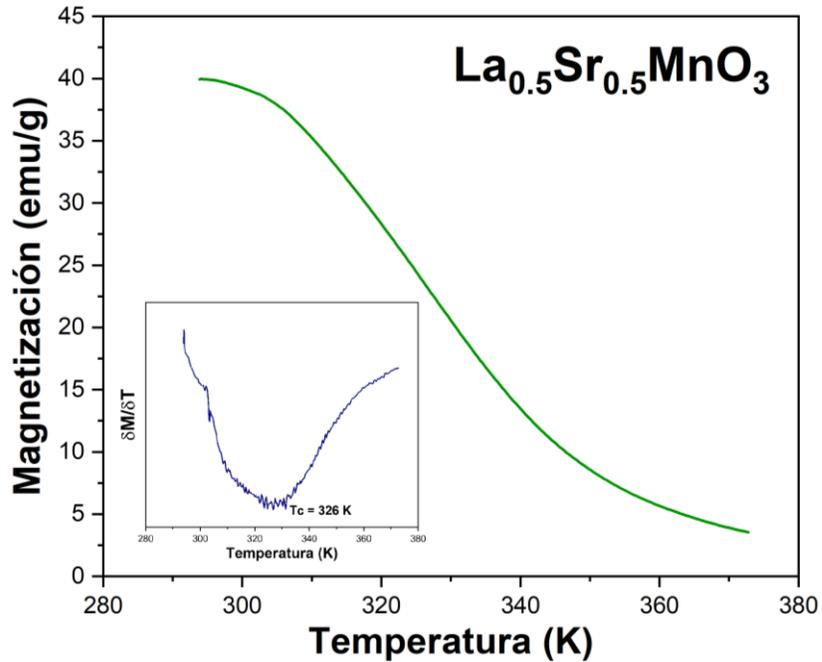
**Figura 4.22.** Curva de magnetización vs la temperatura de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  para la determinación de la temperatura de Curie mediante la derivada de  $\delta M / \delta T$ .

Cuando la manganita de lantano se dopa a 0.4 molar de  $\text{Sr}^{2+}$ , se tiene que la temperatura de Curie es de aproximadamente 372 K para la composición  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ . Su curva de magnetización vs temperatura (ver figura 4.18) muestra la disminución gradual de la magnetización conforme se aumenta la temperatura, siendo representativo de una transición de fase de ferromagnético a paramagnético, lo cual significa que la transformación de segundo orden ocurre.



**Figura 4.23.** Curva de magnetización vs la temperatura de  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  para la determinación de la temperatura de Curie mediante la derivada de  $\delta M / \delta T$ .

Finalmente, la figura 4.24 muestra la curva de magnetización vs temperatura de  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ , como ya se ha determinado a este nivel de dopaje con estroncio, la manganita también tiene un comportamiento donde es visible la transformación de segundo orden al disminuir su magnetización de forma continua. La temperatura de Curie que se ha determinado es de aproximadamente 326 K, por lo que a este punto se da el cambio de ferromagnético a paramagnético



**Figura 4.24.** Curva de magnetización vs la temperatura de  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  para la determinación de la temperatura de Curie mediante la derivada de  $\delta M / \delta T$ .

Las temperaturas de Curie encontradas donde ocurre la transición de fase magnética de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  y  $0.5$ ) de ferromagnético a paramagnético están en un rango de 280 a 375 K, alrededor de estas temperaturas ocurre la transformación de segundo orden para este tipo de materiales.

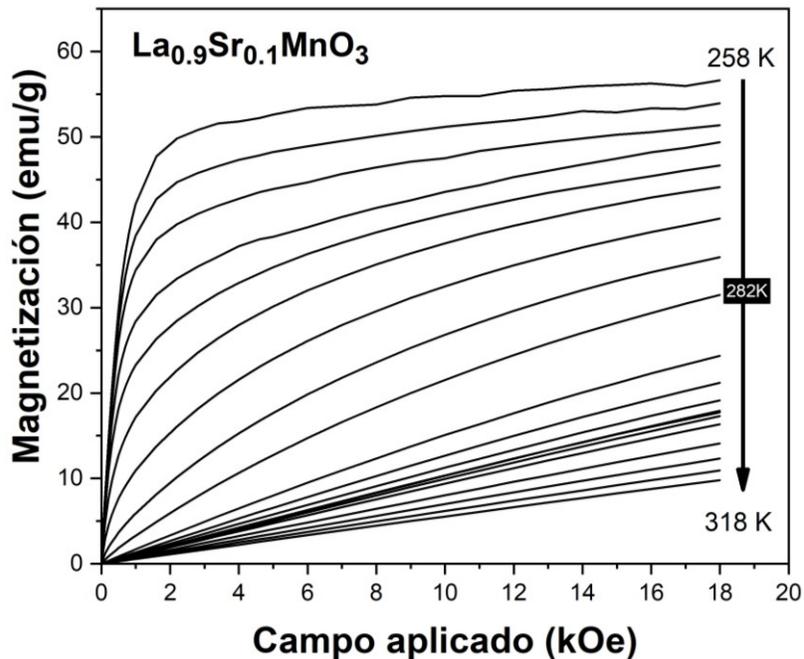
### 4.3 Propiedades magnetocalóricas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0.5$ , $\Delta x = 0.1$ )

En este último apartado, se determinaron las propiedades magnetocalóricas de los materiales sintetizados, para lo cual, fue necesario obtener experimentalmente las curvas de magnetización isotérmicas, de acuerdo al diseño experimental mostrado en el capítulo 3 de esta tesis, de modo que permite evaluar el efecto magnetocalórico. Recapitulando los ensayos se realizaron considerando la temperatura de Curie de cada muestra, y así establecer un rango de temperaturas en el cual se permitiera caracterizar la transición de fase del comportamiento ferromagnético a paramagnético de las muestras seleccionadas con mayor interés.

Es importante resaltar que sólo se analizaron las propiedades magnetocalóricas de las muestras que se consideraron eran adecuadas para aplicaciones domésticas, lo cual implica que su temperatura de Curie esté cercana a la temperatura ambiente, además del valor de su magnetización: sobre la base de lo anterior, se estudiaron las muestras

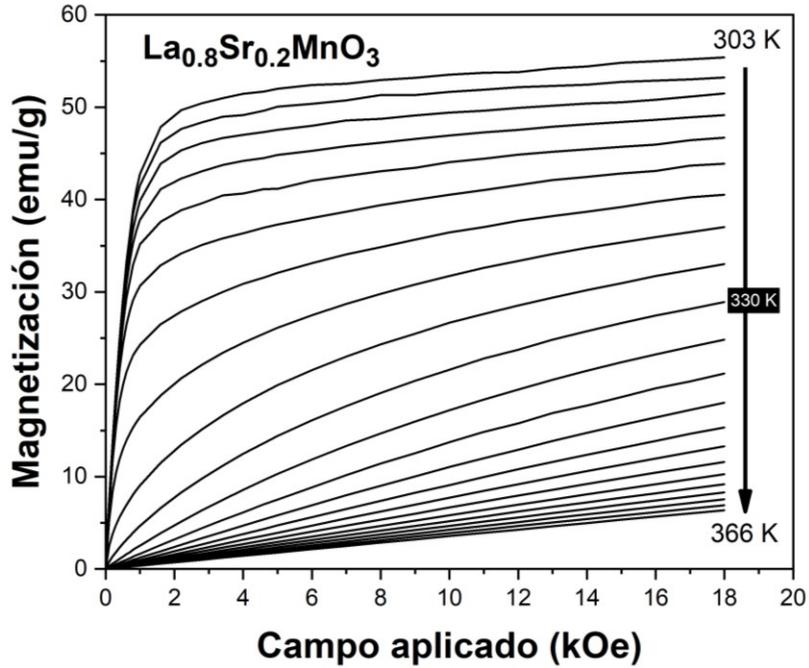
con  $x$  igual a 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4. Se presentan las curvas isotérmicas de las composiciones analizadas de la figura 4.25 a la 4.28.

Para  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  se aplicaron temperaturas de 258 hasta 318 K, el resultado de la evaluación a las diferentes temperaturas se muestra en la figura 4.25, como las curvas isotérmicas de magnetización vs campo aplicado. Tal como se observa a medida que la temperatura incrementa el comportamiento de ferromagnético a paramagnético se presenta, cercano a 282 K se encuentra a un grado más la temperatura de Curie para esta composición (283 K), a partir de este punto las isothermas tienen un comportamiento lineal típico de materiales con orden paramagnético. Otro aspecto destacable es la separación de la isoterma a 282 K con la siguiente a 285 K, donde es posible observar con mayor notoriedad la disminución de la magnetización cuando se da la transición de fase magnética.



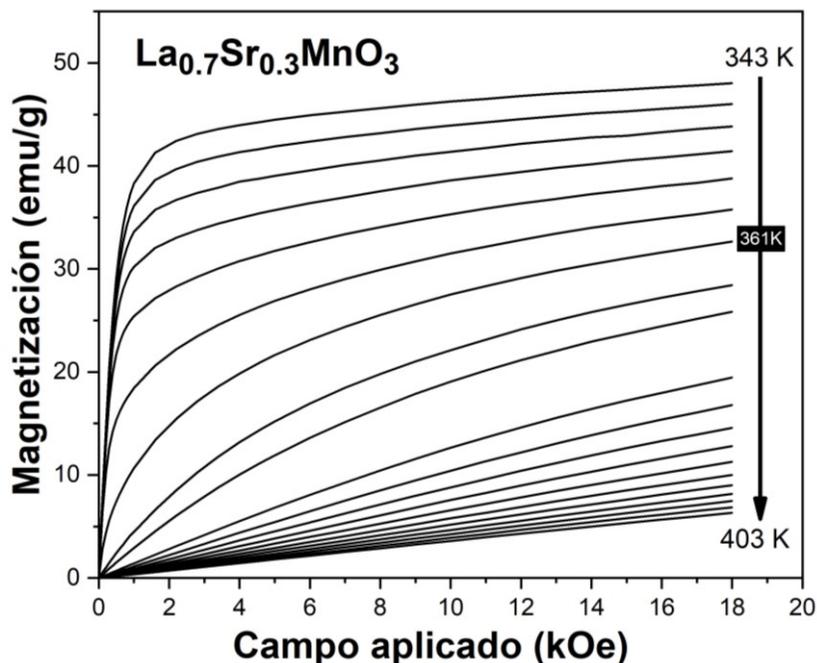
**Figura 4.25.** Curvas isotérmicas de magnetización vs campo aplicado de  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ .

De igual forma la figura 4.26 muestra las curvas isotérmicas vs campo aplicado de  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  en un rango de temperaturas de 303 a 366 K. Como ya se ha apreciado a 0.2 mol de estroncio se tiene un comportamiento ferromagnético, siendo así que los isothermas muestran el cambio hacia uno paramagnético cuando la temperatura se incrementa, específicamente a 329 K ( $T_C$  para  $x=0.2$ ), un grado menos de la temperatura que se muestra en la figura. Después de los 330 K las isothermas se observan lineales como respuesta al cambio de orden ferromagnético a paramagnético.



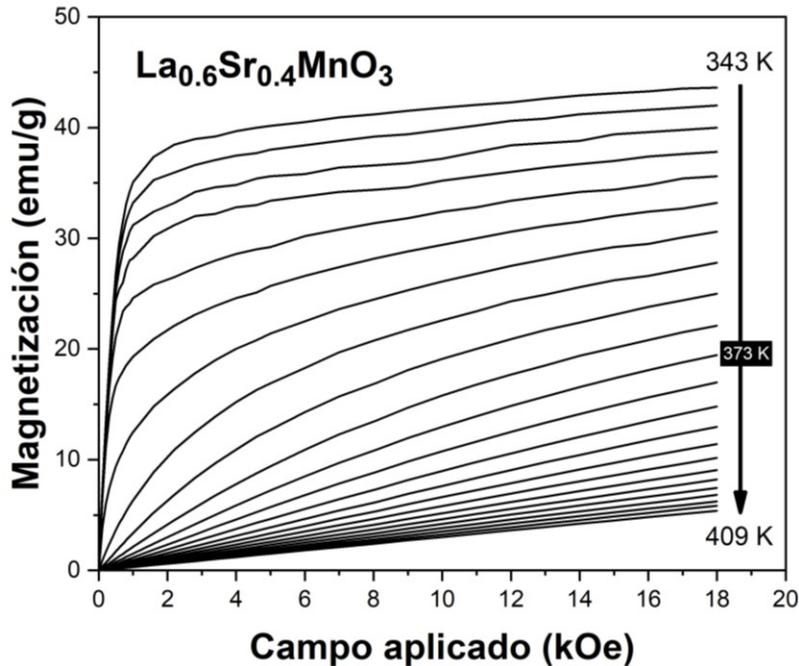
**Figura 4.26.** Curvas isotérmicas de magnetización vs campo aplicado de  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ .

Al dopar una manganita de lantano a 0.3 mol de estroncio, se presenta el mismo orden magnético a medida que la temperatura se incrementa. Esto es descriptible con la figura 4.27, la cual muestra las curvas isotérmicas de magnetización vs campo aplicado de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  en un rango de temperatura de 343 a 403 K. Para esta composición la transición de fase de ferromagnético a paramagnético se da a 362 K un grado más de la temperatura señalada en la figura. Esto se demuestra en el comportamiento lineal que van adquiriendo las isothermas al evaluar el material a 403 K.



**Figura 4.27.** Curvas isotérmicas de magnetización vs campo aplicado de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

Finalmente, en la figura 4.28 se muestra las curvas isotérmicas de magnetización vs el campo aplicado de  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ , de igual forma se evaluó el material a diferentes temperaturas iniciando desde los 343 K a los 409 K para caracterizar la transición de fase ferromagnética a paramagnética de esta composición. Tal como se observa después de los 373 K, temperatura cercana a la temperatura de Curie (372 K) cuando la manganita de lantano es dopada a 0.4 mol de estroncio, se presenta el orden paramagnético, el cual se ve reflejado en las isothermas que se observan como líneas rectas. Asimismo, al incrementar constantemente la temperatura la magnetización decrece continuamente cuando el material pasa de un comportamiento ferromagnético a paramagnético.

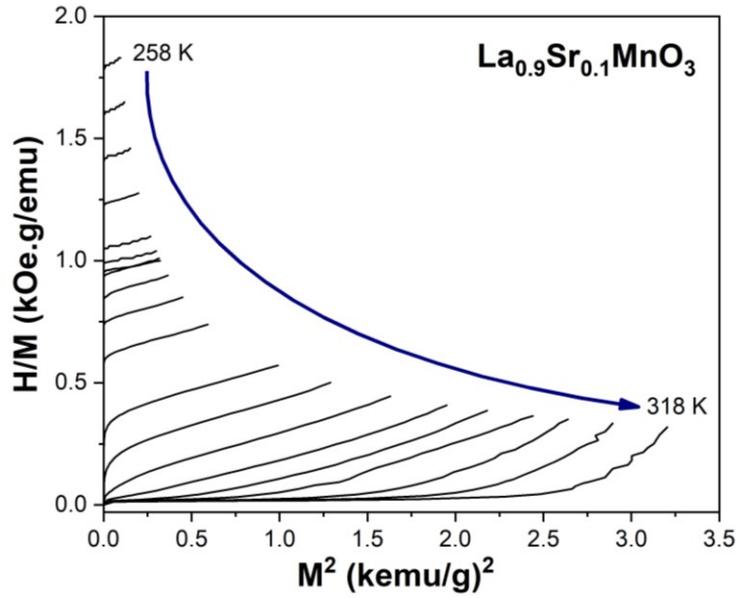


**Figura 4.28.** Curvas isotérmicas de magnetización vs campo aplicado de  $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ .

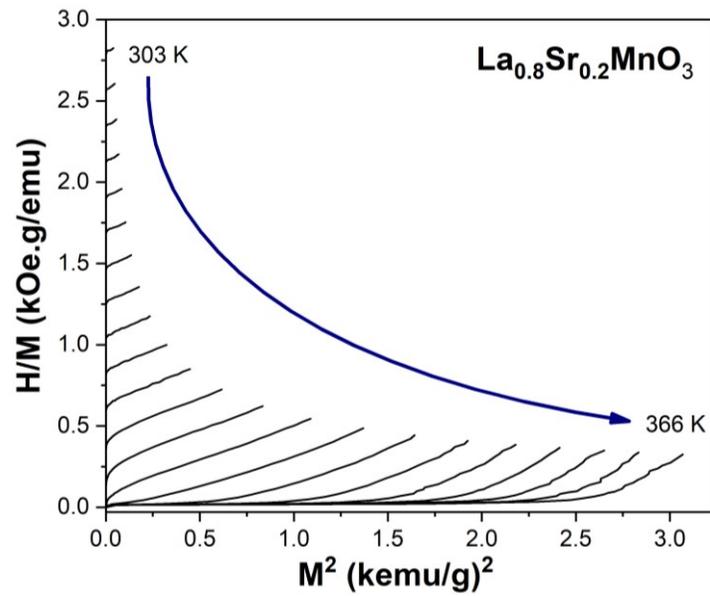
En todas las composiciones ya mostradas, se observa que por debajo de la temperatura de Curie ( $T_C$ ) la magnetización aumenta en campos bajos para luego mostrar la magnetización de saturación ( $M_s$ ), sea el caso del comportamiento ferromagnético, a campos altos, específicamente a 18 kOe (1.8 T) que ha sido el máximo campo magnético aplicado en este trabajo. Por otro lado, cuando se observa por encima de la  $T_C$  de todas las muestras seleccionadas, es apreciable que la magnetización no incrementa notoriamente en campos bajos, mostrando las isotermas como líneas rectas alcanzando una magnetización específica inferior a la de saturación, de modo que este comportamiento caracteriza el orden paramagnético de estos materiales.

#### 4.3.1 Gráficas de Arrot de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ y $0.4$ )

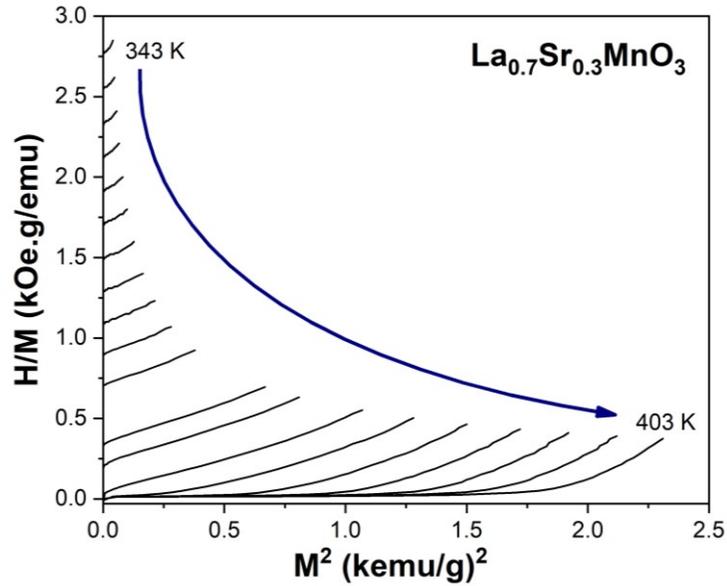
A partir de las curvas isotérmicas de magnetización vs el campo aplicado para cada composición ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$ ), se obtuvieron las gráficas de Arrot correspondientes a cada concentración de estroncio, la cuales se presentan a continuación desde la figura 4.29 a la 4.32.



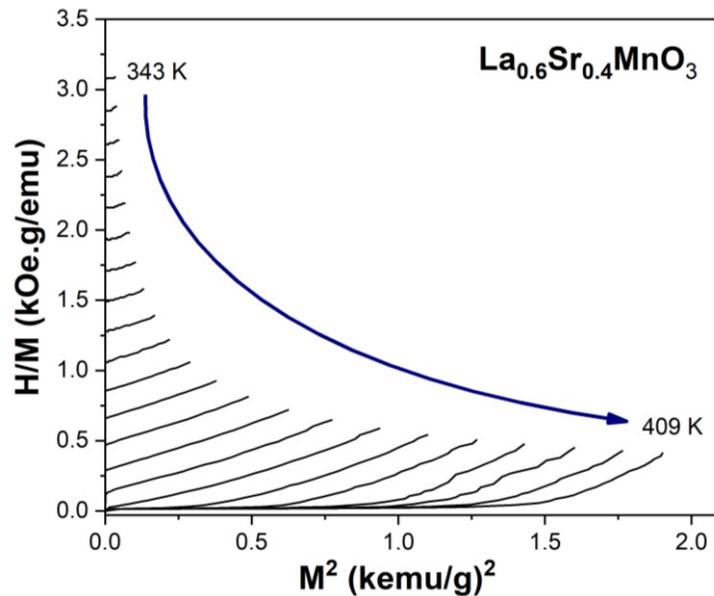
**Figura 4.29.** Gráfica de Arrot ( $H/M$  vs  $M^2$ ) de las curvas isotérmicas de magnetización vs campo aplicado de  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ .



**Figura 4.30.** Gráfica de Arrot ( $H/M$  vs  $M^2$ ) de las curvas isotérmicas de magnetización vs campo aplicado de  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ .



**Figura 4.31.** Gráfica de Arrot ( $H/M$  vs  $M^2$ ) de las curvas isotérmicas de magnetización vs campo aplicado de  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ .



**Figura 4.32.** Gráfica de Arrot ( $H/M$  vs  $M^2$ ) de las curvas isotérmicas de magnetización vs campo aplicado de  $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ .

Estas graficas permiten obtener mayor información sobre la transición de fase magnética inducida por el campo aplicado, mediante las curvas isotérmicas es posible observar el signo de la derivada  $\delta(H/M)/\delta(M^2)$  a lo que es equivalente de la pendiente de isothermas  $H/M$  frente a  $M^2$ , siendo  $H$  el campo aplicado y  $M$  la magnetización, datos que son presentados en el eje "Y" y "X" de las gráficas. De acuerdo al análisis de Banerjee [45], una pendiente negativa indica una transición de primer orden y una

pendiente positiva corresponde a una de segundo orden. Tal como se observa en las figuras, las manganitas de lantano dopadas a 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 mol de estroncio muestran una pendiente positiva en las curvas de Arrot, de modo que se demuestra que estos materiales sufren una transición de fase magnética de segundo orden.

#### 4.3.2 Entropía magnética y Capacidad de refrigeración de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ y $0.4$ )

El efecto magnetocalórico (EMC) comúnmente se caracteriza como el cambio de entropía magnética ( $\Delta S_M$ ) debido al campo magnético aplicado en un proceso isotérmico, por lo tanto, para las composiciones  $x=0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$  se ha determinado  $\Delta S_M$  secundariamente de las curvas de magnetización isotérmicas que se muestran en el apartado 4.3 de este capítulo.

Como ya se ha descrito en la literatura, la relación de Maxwell permite calcular el cambio de entropía magnética de un material mediante una integral que evalúa desde un campo inicial hasta un campo final (de 0 a 18 kOe). Tomando en cuenta lo anterior, dicha integral se puede aproximar numéricamente con la regla trapezoidal, ya que esta se define como el área bajo la curva, de modo que se ha hecho posible construir curvas del cambio de entropía, inducida por el campo magnético a 5, 10, 15 y 18 kOe en función de la temperatura, los resultados se encuentran plasmados desde la figura 4.33 a la 4.36 para las diferentes composiciones ya mencionadas.

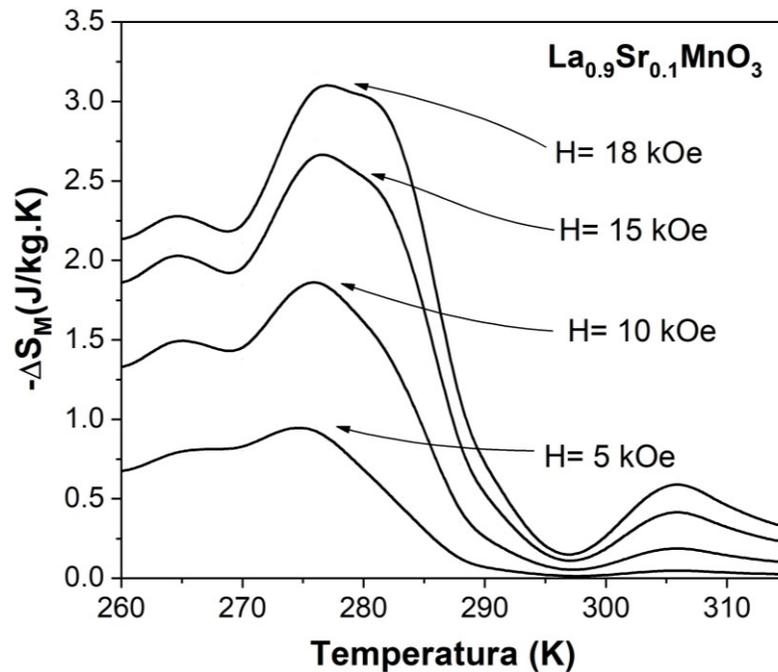
En consecuencia, se estimó la capacidad de refrigeración de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$ ) que igualmente proviene de la integración del cambio de entropía isotérmica entre dos temperaturas, lo cual se entiende como la cantidad de calor que puede transferirse entre un depósito caliente ( $T_1$ ) y uno frío ( $T_2$ ) [1].

De forma sencilla y aproximada, la capacidad de refrigeración (CR) puede calcularse específicamente a un campo magnético aplicado mediante la siguiente expresión:

$$CR_{FWHM} = (\Delta S_M)_{max} \delta T_{FWHM}$$

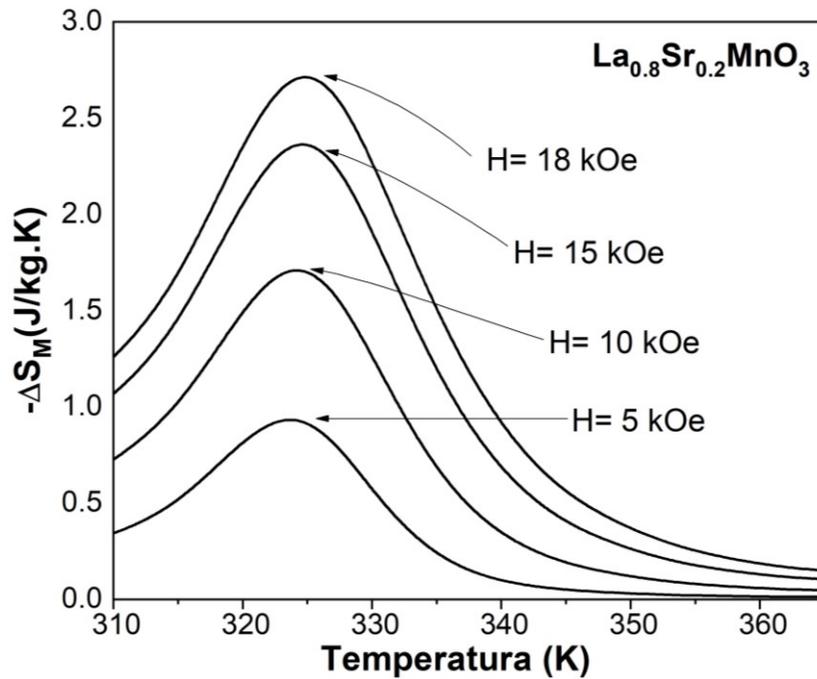
Es así que la capacidad de refrigeración ( $CR_{FWHM}$ ) será igual al producto de la entropía máxima ( $(\Delta S_M)_{max}$ ) a cierto campo magnético en un rango de temperatura, que es visto como la anchura completa a la mitad del máximo pico ( $\delta T_{FWHM}$ ). Con ayuda del software OriginPro8 se calcularon los valores de estas dos variables para la determinación de la capacidad de refrigeración (dato importante que caracteriza el EMC) en ciertas condiciones (concentración, campo aplicado y temperatura). Los valores obtenidos de la entropía magnética máxima ( $-\Delta S_{max}$ ) y la capacidad de refrigeración (CR) se encuentran completamente en la tabla 4.3.

La figura 4.33 muestra la variación de la entropía magnética de  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ . Tal como se observa el cambio de  $-\Delta S_{max}$  tiene un valor de 3.18, 2.57, 1.93, y 0.96  $\text{JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$ , para 18, 15, 10 y 5 kOe, respectivamente, este cambio de entropía se da en un intervalo de temperatura 270 a 295 K, justo por debajo de la temperatura de Curie (283 K) a temperatura ambiente de este material, se presenta el efecto magnetocalórico. con valores de CR de 19.92, 23.16, 36.60 y 43.86  $\text{Jkg}^{-1}$  iniciando desde 5 a 18 kOe.



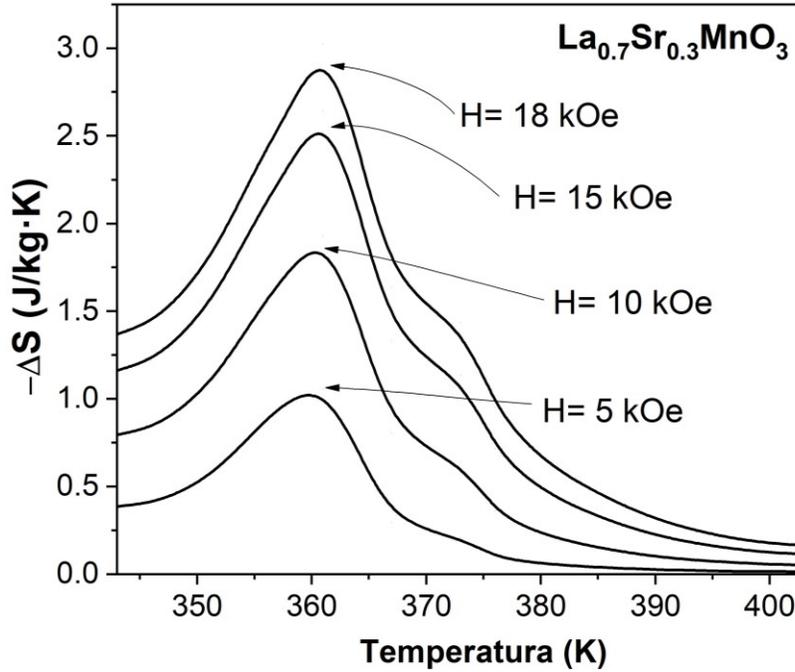
**Figura 4.33.** Cambio de entropía magnética de  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  a 5, 10, 15 y 18 kOe.

Cuando la manganita de lantano se dopa a 0.2 mol de estroncio, se obtuvo el cambio de entropía que se muestra en la figura 4.34. Se aprecia que dicha variación de  $-\Delta S_{max}$  va de 0.96 a 2.75  $\text{JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$  desde el campo aplicado más bajo al más alto (5 a 18 kOe), el cambio de entropía para  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  se observa en un rango de temperatura de 310 a ~ 342 K. Aproximadamente a 325 K se alcanza la entropía máxima para todos los campos señalados, por lo que se puede decir que a esta temperatura ocurre en EMC. Los valores de capacidad de refrigeración calculados son 40.97, 34.75, 23.78 y 11.74  $\text{Jkg}^{-1}$ , la disminución de la CR se da conforme el campo aplicado disminuye.



**Figura 4.34.** Cambio de entropía magnética de  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  a 5, 10, 15 y 18 kOe.

En la figura 4.35 se muestra el cambio de entropía magnética de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  a 5, 10, 15 y 18 kOe. Tal como se observa el  $-\Delta S_{\text{max}}$  se da en un intervalo de temperatura entre los 350 a 370 K. La entropía máxima que alcanza esta composición a un máximo campo aplicado de 18 kOe es de  $2.87 \text{ JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$ , progresivamente al disminuir el campo es de 2.64, 1.92 y  $1.05 \text{ JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$ , respectivamente para 15, 10 y 5 kOe. De igual forma se observa que la máxima entropía para todos los campos se alcanza a 362 K, siendo esta la temperatura de Curie a temperatura ambiente para  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , se podría decir que el EMC ocurre justo en su  $T_c$ . Los valores de la capacidad de refrigeración van desde 11.39 a  $33.69 \text{ Jkg}^{-1}$  para  $x=0.3$ .



**Figura 4.35.** Cambio de entropía magnética de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  a 5, 10, 15 y 18 kOe.

Finalmente, para  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  su cambio de entropía a 5, 10, 15 y 18 kOe se muestra en la figura 4.36. Para 5 kOe se tiene  $0.97 \text{ JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$ , y al incrementar el campo aplicado se observa el incremento del valor de  $-\Delta S_{\text{max}}$ , teniendo valores de 1.67, 2.24 y 2.55  $\text{JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$  en un orden de 10, 15 y 18 kOe, en un rango de temperatura de  $\sim 325$  a 375 K. Por otro lado, se observa que aproximadamente a  $10^\circ$  menos de la temperatura de Curie (372 K) de este material a temperatura ambiente ocurre el efecto magnetocalórico. En cuanto a los valores de CR para esta composición son de 11.77, 23.29, 33.95 y 40.35  $\text{Jkg}^{-1}$  conforme se incrementa el campo aplicado de 5 a 18 kOe.

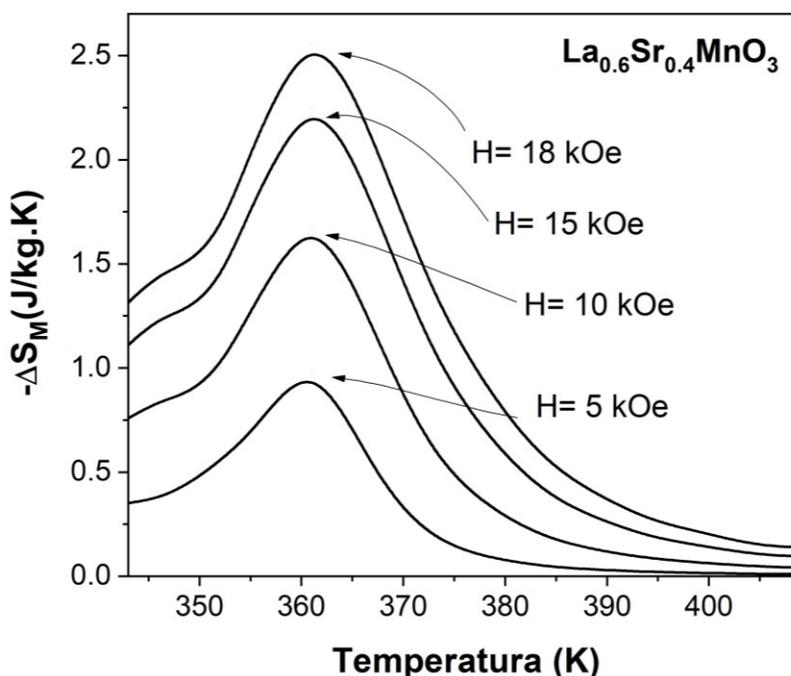


Figura 4.36. Cambio de entropía magnética de  $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$  a 5, 10, 15 y 18 kOe.

En general se observa, que el aumento de la concentración de estroncio en una manganita de lantano hace que la temperatura donde se alcanza la entropía máxima de magnetización se desplace a temperaturas más altas. Esto se aprecia en concentraciones de  $x = 0.1$  a  $0.3$ . En cuanto  $x = 0.4$  no existe gran desplazamiento en las temperaturas en comparación con la de  $0.3$ . Sin embargo, se tiene mayor entropía y capacidad de refrigeración a 18 kOe, pero son menores a las de  $0.1$  y  $0.2$ .

Los resultados finales de la caracterización de las propiedades magnéticas y magnetocalóricas se reúnen en la tabla 4.3, la cual contiene los valores de la temperatura de Curie ( $T_C$ ), el cambio de entropía magnética máxima ( $-\Delta S_{max}$ ) y la capacidad de refrigeración (CR) de  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$ ) bajo los campos magnéticos aplicados.

Tabla 4.3. Valores experimentales de la temperatura de Curie, el cambio de entropía magnética y la capacidad de refrigeración a 5, 10, 15 y 18 kOe de  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$ ).

Composición	$T_c$ (K)	Campo magnético aplicado (kOe)	$-\Delta S_{max}$ ( $JKg^{-1}K^{-1}$ )	CR ( $JKg^{-1}$ )
$La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$	283	18	3.183	43.86
		15	2.75	36.60
		10	1.93	23.16

		5	0.96	19.92
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub>	329	18	2.75	40.94
		15	2.40	34.75
		10	1.75	23.78
		5	0.96	11.74
La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	362	18	2.87	33.69
		15	2.64	30.86
		10	1.92	20.54
		5	1.05	11.39
La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> MnO <sub>3</sub>	372	18	2.55	40.35
		15	2.24	33.95
		10	1.67	23.29
		5	0.97	11.77

Los valores de la entropía magnética mostrados en la tabla incrementan conforme se aumenta el campo aplicado, siendo notorio que la manganita La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> tiene los valores de  $-\Delta S_{max}$  más altos, por ende, su capacidad de refrigeración es más elevada, seguido de esta composición se encuentran La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> y La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> con los segundos valores más altos. Sin embargo, La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> tiene entropías magnéticas inferiores a las de  $x = 0.1, 0.3$  y  $0.4$ , por lo tanto, su CR es más baja comparada con las mismas. Podría decirse hasta cierto punto que las manganitas de lantano dopadas a bajas concentraciones de estroncio tienen mejor capacidad de refrigeración. Aunque la manganita La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> rompería esta teoría, esto se debe a que no se tiene claro la tendencia de su aumento, ya que el método usado para su cálculo se vale de la altura y anchura de la curva de entropía magnética para cada campo magnético aplicado.

## Capítulo V. Conclusiones

---

Finalmente se concluye que las manganitas  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  dopadas a las diferentes concentraciones ( $0 \leq x \leq 0.5$ ,  $\Delta x = 0.1$ ) de estroncio se sintetizaron efectivamente empleando mecano-síntesis con el método de molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico.

Con la caracterización de la estructura cristalina de las muestras, se comprobó la formación del sistema cristalino ortorrómbico de grupo espacial  $Pnma$  (62) para la manganita de lantano sin dopar y a 0.1 mol de estroncio, para las concentraciones  $x = 0.2, 0.3$  y  $0.4$  se observó el cambio de estructura ortorrómbica a trigonal  $R3m$  (160) para las primeras dos y  $Rc3$  (167) para la última, al aumentar a  $0.5$  la concentración se obtuvo un sistema cristalino tetragonal  $P4/m$  (83), la distorsión de las estructuras se vieron reflejadas en sus parámetros de red al aumentar o disminuir su valor a causa del tamaño de los iones de estroncio, ya que estos tienen mayor radio iónico en comparación con los del lantano, de forma que al dopar con más contenido de estroncio se tienen más átomos de  $\text{Sr}^{2+}$  que se sustituyen en los sitios de  $\text{La}^{3+}$  se provoca la distorsión llevando al cambio de estructura.

Se determino las propiedades magnéticas mediante el ciclo de histéresis a temperatura ambiente para todas las composiciones. Teniendo como resultado para  $x=0$  un comportamiento antiferromagnético característico de una manganita de lantano, teniendo una magnetización específica de  $9.7 \text{ emu/g}$  a  $18 \text{ kOe}$  y una susceptibilidad magnética de  $5.4427 \times 10^{-4} \text{ emu/gkOe}$ . A los  $108 \text{ K}$  se realizó una evaluación para corroborar el orden magnético de la  $\text{LaMnO}_3$  sin efecto de la temperatura ambiente, a esta condición se presentó un comportamiento ligeramente ferromagnético debido a los defectos inducidos por el método de síntesis. En los ciclos de histéresis a partir de  $x=0.1$ , los materiales no presentaron magnetización remanente ni coercividad, alcanzado magnetizaciones de saturación de  $42.34$  a  $66 \text{ emu/g}$  a los  $18 \text{ kOe}$  siendo para  $x=0.5$  la menor y para  $x=0.3$  la mayor. Sabiendo esto se puede concluir que al aumentar la concentración de estroncio la magnetización de saturación disminuye, ya que a altos contenidos del elemento dopante se esté afectando el doble intercambio al distorsionarse la estructura cristalina de modo que los enlaces involucrados en esta interacción se vean afectados en su cercanía, siendo desfavorable el salto del electrón responsable de las propiedades magnéticas.

En cuanto a sus temperaturas de Curie ( $T_C$ ) se obtuvieron valores de  $283, 329, 362, 372$  y  $326 \text{ K}$  para  $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  y  $0.5$  respectivamente, a estas temperaturas ocurre la transformación de segundo orden de ferromagnético a paramagnético para estos materiales. Siendo excepción la manganita de lantano sin dopar que pasa de antiferromagnético a paramagnético a una temperatura de Néel ( $T_N$ ) de  $52 \text{ K}$ .

Para la caracterización de las propiedades de magnetocalóricas, solo se analizaron las muestras que se consideraron con mayor potencial para aplicaciones domésticas, teniendo como criterios el valor de temperatura de Curie y la magnetización, de tal forma que las composiciones seleccionadas fueron  $x$  igual a 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4. Las curvas isotérmicas de magnetización dieron como resultado que a campos bajos la magnetización aumenta hasta una cierta saturación mostrando que por debajo de la  $T_c$  el material tiene un comportamiento ferromagnético que al ir incrementado la temperatura pasa a paramagnético, las gráficas de Arrot confirmaron la transición de segundo orden para todas las composiciones al observarse una pendiente positiva lo cual es propio de este tipo de transición magnética.

Los valores máximos del cambio de entropía magnética ( $-\Delta S_{max}$ ), calculados a partir de las curvas isotérmicas de magnetización a un campo aplicado de 5, 10, 15 y 18 kOe, fueron de 0.96 a 3.183  $\text{JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$  para  $x=0.1$ , de 0.96 a 2.75  $\text{JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$  para  $x=0.2$ , de 1.05 a 2.87  $\text{JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$  para  $x=0.3$  y de 0.97 a 2.55  $\text{JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$  para  $x=0.4$ . De acuerdo a estos valores la capacidad de refrigeración (CR) es de 19.92 a 43.86  $\text{JKg}^{-1}$ , de 11.74 a 40.94  $\text{JKg}^{-1}$ , de 11.39 a 33.69  $\text{JKg}^{-1}$  y de 11.77 a 40.35  $\text{JKg}^{-1}$ , en el mismo orden.

Con base en la  $-\Delta S_{max}$  y la CR se concluye que a bajos contenidos de estroncio se tiene las mejores propiedades magnetocalóricas y una  $T_c$  cercana a la temperatura ambiente. En otras palabras, la manganita  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  tiene mayor potencial como material magnetocalórico para aplicaciones de refrigeración magnética, seguido de  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  y  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ .

## Referencias bibliográficas

---

- [1] C. A. T. Moreno, Comportamiento magnetocalórico de manganitas de lantano-calcio dopadas con estroncio ( $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3, 0 < x < 0.2$ ), 2020.
- [2] D. R. Ramírez, Comportamiento magnetocalórico de la manganita de lantano: dopada con  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ) y  $\text{Sr}^{2+}$  ( $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ).
- [3] C. A. Taboada Moreno, D. Ramírez Ramírez, A. M. Bolarín Miró, F. Sánchez De Jesús, C. A. Cortés y M. Ramírez Cardona, "Propiedades magnetocalóricas y estructurales de la manganita de lantano dopada con calcio ( $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3, 0 \leq x \leq 0.4$ )," *Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales*, vol. 6, pp. 101-107, 2019.
- [4] A. M. Bolarín Miró, C. A. Taboada Moreno, C. A. Cortés Escobedo, O. Rosales González, G. Torres Villaseñor y F. Sánchez De Jesús, "Effect of high-energy ball milling on the magnetocaloric properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ ," *Applied Physics A Materials Science & Processing*, 15 January 2020.
- [5] A. M. Bolarín Miró, C. A. Taboada Moreno, F. Sánchez De Jesús, F. Pedro García, C. A. Cortés Escobedo, J. A. Betancourt Cantera y M. Ramírez Cardona, "Large magnetocaloric effect near to room temperature in Sr doped  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020.
- [6] L. A. B. Gándara, Propiedades magnetocalóricas y transiciones de fase en manganitas y aleaciones de SmCoFe, Chihuahua, 2015.
- [7] F. H. Navarro, Estudio de los efectos magnetocalórico, elastocalórico y de estado vítreo de deformación en aleaciones Heusler basadas en Ni-Mn, 2020.
- [8] A. Á. García, Efecto magnetocalórico en el compuesto  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ , 2014.
- [9] E. Brück, O. Tegus, D. T. C. Thanh y K. H. J. Buschow, "Magnetocaloric refrigeration near room temperature," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, pp. 2793-2799, 2006.
- [10] J. Romero Gómez, R. Ferreiro Garcia, A. De Miguel Catoira y M. Romero Gómez, "Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 74-75, 2013.

- [11] A. Rostamnejadi, M. Venkatesan, P. Kameli, H. Salamati y J. Coey, "Magnetocaloric effect in  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  manganite above room temperature," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, pp. 2214-2218, 2011.
- [12] M. A. Hamad, "Magnetocaloric effect in  $\text{La}_{1.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnCoO}_6$ ," *J Therm Anal Calorim*, pp. 523-526, 2014.
- [13] A. Ezaami, N. Ouled Nasser, W. Cheikhrouhou-Koubaa, M. Koubaa, A. Cheikhrouhou y E. Hlil, "Physical properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  manganite: a comparison between sol-gel and solid state process," *Master Electron*, 2016.
- [14] X. Kong, J. Wang, Z. Zou, F. Long y Y. Wu, "Effect of Sodium Doping on Magnetic and Magnetocaloric Properties of  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$  Manganites," *J Supercond Nov Magn*, 2017.
- [15] J. Hernández Rivera, J. Hernández Mandujano, C. R. González Vilchis y J. M. Olivares Ramírez, "Caracterización de efecto Magneto-calórico del Gadolinio para Su Implementación en Sistemas de Refrigeración," *Revista de Ciencias Ambientales y Recursos Naturales*, vol. 3, pp. 52-56, 2017.
- [16] Sobhi Hcini, Raihane Charguia, Abdessalem Dhahri y M. Lamjed Bouaziz, "Structural Analysis, Magnetocaloric Effect, and Critical Exponents for  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Na}_{0.2}\text{MnO}_3$  Manganite," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2018.
- [17] L. T. Martínez, Estudio termo-magnético de materiales con efecto magnetocalórico gigante, Prensas Universitarias de Zaragoza, 2008.
- [18] V. Franco, J. Blázquez, J. J. Ipus, J. Y. Law, L. M. Moreno Ramírez y A. Conde, "Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices," *Progress in Materials Science*, pp. 112-232, 2018.
- [19] K. A. Gschneidner Jr, V. K. Pecharsky y A. O. Tsokol, «Recent developments in magnetocaloric materials,» *Reports on Progress In Physics*, pp. 1479-1539, 2005.
- [20] P. L. y P. Álvarez, Desarrollo de un sistema de medida del efecto magnetocalórico, 2014.
- [21] J. R. Gómez, Estudio de la generación de temperaturas subambientales en un proceso termodinámico basado en el efecto magnetocalórico mediante prototipado y análisis termomagnético, 2013.

- [22] J. Hoyos, F. Chejne, C. Chaves, J. Velásquez y A. Hill, "Principios termodinámicos de la refrigeración magnética," pp. 95-105, 2006.
- [23] V. Franco, J. S. Blazquez, B. Ingale y A. Conde, *The Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration Near Room Temperature: Materials and Models*, 2012.
- [24] E. Brück, O. Tegus, D. Cam Thanh, N. T. Trung y K. Buschow, "A review on Mn based materials for magnetic refrigeration: Structure and properties," *ScienceDirect*, pp. 763-770, 2008.
- [25] T. F. Petersen, *Numerical modelling and analysis of a room temperature magnetic refrigeration system*, 2008.
- [26] K. A. Gschneidner Jr y V. K. Pecharsky, *Magnetocaloric Materials*, 2000, pp. 387-429.
- [27] R. Gauß, G. Himm y O. Gutfleisch, "The Resource Basis of Magnetic Refrigeration," *Journal of Industrial Ecology*, 2016.
- [28] N. d. Oliveira, "On the magnetocaloric effect in single crystals," *Physics Letters A*, pp. 1-5, 2020.
- [29] N. F. Haberkorn, *Relación entre estructura y propiedades en superredes de perovskitas*, 2005.
- [30] M. E. Amano, I. Betancourt y M. P. Gutiérrez, "Síntesis, estructura y propiedades magnéticas de manganitas  $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$  ( $x = 0.00 - 1.00$ )," *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales A.C.*, pp. 127-132, 2010.
- [31] J. J. A. Flores, *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, 2016.
- [32] M. R. Naranjo, *Fabricación y Caracterización de perovskitas tipo  $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_3$  con sustituciones metálicas*, 2017.
- [33] J. Palma, J. R. Jurado, P. Duran y C. Pascual, "Química de defectos y mecanismos de conducción en óxidos de estructura perovskita  $\text{ABO}_3$ ," *Boletín Sociedad Española de Cerámicas y Vidrio*, vol. 30, pp. 472-475, 1991.
- [34] M. Egilmez, *Magnetotransport and magnetoresistive anisotropy in perovskite manganites*, 2009.
- [35] P. W. Anderson, "Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction," *Physical Review*, vol. 9, nº 2, pp. 350-356, 1950.

- [36] T. Dietl, "Exchange interactions: super-exchange, double exchange, rkky; magnetic orders," *Institute of Physics, Polish Academy of Sciences*, vol. 53, pp. 24-29, 2009.
- [37] H. Eugene Stanley y V. K. Wong, "Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena," *American Journal of Physycs*, vol. 40, pp. 987-988, 1972.
- [38] M. V. B. Avitia, Estudio de Transiciones de Fase en Redes con Interacciones de Largo Alcance, San Luis Potosí, 2006.
- [39] C. G. Marisa, C. Barrera Puigdollers , E. Pérez Esteve y V. Noelia Betoret , Mezcla de sólidos, València: Universitat Politècnica de València.
- [40] V. A. Peña, "Mecano-síntesis," *Revista de investigación de Física*, 1998.
- [41] B. C. Vaquero, Síntesis y caracterización de los sistemas  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  y  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  por molienda mecánica, Madrid, 2011.
- [42] F. Sánchez De Jesús, A. M. Bolarín Miró, C. A. Cortés Escobedo, R. Valenzuela y S. Ammar, "Mechanosynthesis, crystal structure and magnetic characterization of M-type  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ," *ScienceDirect*, vol. 40, pp. 4033-4038, 2013.
- [43] A. M. Bolarín, F. Sánchez, S. Palomares, J. A. Aguilar y G. Torres Villaseñor, "Synthesis of calcium doped lanthanum manganite by mechanosynthesis," *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 335-340, 2007.
- [44] B. R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Central Research and Development Department, Experimental Station, E. L Du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware 19898, U.S.A.*, pp. 751-767, 1976.
- [45] J. Mira, J. Rivas, J. Rivadulla y. M. A. Lopez Quintela, "¿Es generalizable la existencia de una transición de primer orden ferromagnética-paramagnética en los materiales con magnetorresistencia colosal  $\text{R}_{2/3}\text{B}_{1/3}\text{MnO}_3$  (r= lantánido; b= alcalinoterreo) ?," *Revista Real Academia Galega de Ciencias*, pp. 17-43, 1998.