



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
DOCTORADO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

TESIS DOCTORAL

**EFFECTO DEL DOPAJE EN LAS PROPIEDADES
MAGNETOCALÓRICAS DE MANGANITAS DE LANTANO**

**Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias de los Materiales**

Presenta:

M. en C. Cristhian Antonio Taboada Moreno

Director

Dr. Félix Sánchez De Jesús

Codirector

Dra. Ana María Bolarín Miró

Pachuca de Soto, Hgo. Diciembre 2023 México.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

School of Engineering and Basic Sciences

Mineral de la Reforma, Hgo., a 09 de noviembre de 2023

Número de control: ICBI-D/1614/2023

Asunto: Autorización de impresión.

MTRA. OJUKY DEL ROCIO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH


El Comité Tutorial de la tesis titulada “Efecto del dopaje en las propiedades magnetocalóricas de manganitas de lantano” realizado por el sustentante **Crithian Antonio Taboada Moreno** con número de cuenta 271740 perteneciente al programa de **Doctorado en Ciencias de los Materiales (tradicional)**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Por lo que el sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

Atentamente
“Amor, Orden y Progreso”

El Comité Tutorial


Dr. Félix Sánchez de Jesús
Director de tesis


Dra. Ana María Bolarín Miró
Codirectora


Dr. María Isabel Reyes Valderrama
Titular


Dr. Marius Ramírez Cardona
Suplente


Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
Director del ICBI

GAAS/180



Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia
Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
México. C.P. 42184
Teléfono: 771 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109
direccion_icbi@uaeh.edu.mx



www.uaeh.edu.mx

El presente trabajo fue desarrollado en el laboratorio de materiales particulados del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales del Instituto de Ciencias Básicas e Ingenierías pertenecientes a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Los autores agradecen el apoyo financiero del Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnologías de México (CONAHCyT) bajo el proyecto CF-2023-I-769.

Así mismo el C. Cristhian Antonio Taboada Moreno agradece al CONAHCyT por la beca otorgada para llevar a cabo los estudios de doctorado.

Dedicatoria.

Dedico este trabajo de tesis a mi amada familia, quiero expresar mi eterna gratitud en especial a mi esposa Perla Cruz por su amor, paciencia y apoyo constante, a mis hijos Angel Vershiel y Diego Gael, cuyo amor incondicional, apoyo constante y paciencia infinita han sido la fuerza impulsora detrás de cada paso en este arduo pero gratificante viaje académico. A ustedes, que han compartido las alegrías de mis logros y han sostenido mis sueños en los momentos más desafiantes, les dedico con profundo agradecimiento esta culminación de esfuerzo y dedicación. Sin su amor y respaldo, este logro no habría sido posible. Gracias por ser mi fuente constante de inspiración y motivación.

.

Agradecimientos.

Queridos lectores y aquellos que han sido parte fundamental de este viaje académico, al llegar al final de este camino de investigación y aprendizaje, no puedo dejar de expresar mi profundo agradecimiento a todas las personas que han contribuido de manera significativa a la realización de esta tesis doctoral. Esta obra no habría sido posible sin el apoyo incondicional de mi familia, la orientación sabia de mis asesores y la colaboración invaluable de mis compañeros de laboratorio.

A mis distinguidos asesores, Dr. Félix Sánchez de Jesús y Dra. Ana María Bolarín Miró, por su guía experta y apoyo constante a lo largo de este viaje académico. Su dedicación a la excelencia académica y su capacidad para inspirar un pensamiento crítico, sus consejos y charlas amenas han sido fundamentales para mi desarrollo como investigador. Cada consejo, cada corrección, y cada palabra de aliento han sido una invaluable contribución a mi crecimiento profesional y personal.

A mi familia quienes compartieron las alegrías de mis éxitos y fueron mi ancla en los momentos difíciles, les agradezco profundamente por su comprensión y sacrificio. A mis padres José Victor Taboada y María de Lourdes Moreno, quienes siempre creyeron en mí y me alentaron a perseguir mis sueños, les debo más de lo que las palabras pueden expresar. A mis hermanos Erick, Deysi, José Victor y Alexis, que han sido la fuerza motriz detrás de cada paso en este desafiante pero gratificante viaje

A mis compañeros de laboratorio, Mtro. Julio Cesar, Ing. Idalia, Mtra. Itzel, Dr. Omar, Ing. Alejandro, Dr. Luis, Dr. Fernando a quienes compartieron conmigo los desafíos y triunfos de la investigación, les agradezco por su colaboración, amistad y por crear un entorno enriquecedor donde cada idea fue valorada. Juntos hemos superado obstáculos, celebrado descubrimientos y construido recuerdos que atesoraré para siempre.

Este logro no es solo mío, sino el resultado de un esfuerzo colectivo. Este no es solo el final de una etapa, sino el comienzo de nuevos desafíos y oportunidades. Que la gratitud expresada aquí refleje la profundidad de mi aprecio hacia aquellos que han contribuido a mi crecimiento académico y personal.

Con sinceridad y agradecimiento.

Cristhian Antonio Taboada Moreno.

Resumen

La necesidad de poder conservar alimentos ha llevado al ser humano a buscar métodos para ello, algunos métodos son: el almacenamiento en cuevas, construir cuartos bajo tierra cubiertos con paja y lodo para poder mantener una temperatura baja, acumular y guardar nieve, posteriormente la creación de aparatos que puedan extraer el calor de un depósito para la conservación de alimentos, es por ello que la refrigeración tiene gran importancia tecnológica, los sistemas de refrigeración convencionales no han sufrido cambios significantes desde su invención en el siglo XIX, es por ello que se requieren de dispositivos, con una mayor eficiencia de refrigeración, que sean amigables con el medio ambiente, tengan menor gasto energético, con ello se abren muchas líneas de investigación, siendo la refrigeración magnética uno de los campos de mayor estudio. Los sistemas de manganitas tipo perovskita son de gran interés científico por sus propiedades eléctricas y magnéticas, pudiendo ser utilizados como materiales magnetocalóricos para refrigeración magnética. En este contexto, la tesis doctoral se enfoca en el estudio del efecto del dopaje en las propiedades magnetocalóricas de las manganitas de lantano. El dopaje se lleva a cabo mediante la incorporación de gadolinio y neodimio en las manganitas de lantano estroncio.

Para la síntesis de los materiales dopados, se utilizaron técnicas como molienda de alta energía y tratamientos térmicos. La molienda de alta energía permitió obtener materiales con una mayor homogeneidad y una distribución de tamaño de partícula más uniforme. Los tratamientos térmicos, por su parte, son utilizados para controlar la estructura y propiedades de los materiales sintetizados.

Una vez sintetizados los materiales, se llevaron a cabo diferentes análisis para caracterizar sus propiedades magnetocalóricas. Entre estos análisis se encuentran los de difracción de rayos X, que permiten determinar la estructura cristalina de los materiales, y los de magnetometría, que permiten estudiar las propiedades magnéticas de los mismos. Además, se realizaron medidas de cambio de entropía magnética, que proporcionan información sobre la capacidad de los materiales para generar cambios de temperatura en respuesta a un campo magnético.

Los resultados obtenidos en este estudio demuestran que las manganitas de lantano dopadas con gadolinio y neodimio presentan un efecto magnetocalórico significativo. Esto significa que estos materiales tienen la capacidad de experimentar cambios de temperatura controlados al aplicar un campo magnético, lo que los hace potencialmente útiles como materiales refrigerantes en sistemas de refrigeración magnética.

Abstract

The need to be able to preserve food has led humans to look for methods to do so, some methods are: storage in caves, building underground rooms covered with straw and mud to maintain a low temperature, accumulating and storing snow, and later the creation of devices that can extract heat from a deposit to preserve food, which is why refrigeration is of great technological importance, Conventional refrigeration systems have not undergone significant changes since their invention in the 19th century, which is why there is a need for devices with greater refrigeration efficiency, which are environmentally friendly, have lower energy consumption, which opens up many lines of research, with magnetic refrigeration being one of the fields of greatest study. Perovskite-type manganite systems are of great scientific interest due to their electrical and magnetic properties, and can be used as magnetocaloric materials for magnetic refrigeration. In this context, the PhD thesis focuses on the study of the effect of doping on the magnetocaloric properties of lanthanum manganites. The doping is carried out by incorporating gadolinium and neodymium into the lanthanum strontium manganites.

For the synthesis of the doped materials, techniques such as high-energy milling and thermal treatments were used. High-energy milling allowed obtaining materials with a higher homogeneity and a more uniform particle size distribution. Heat treatments, on the other hand, are used to control the structure and properties of the synthesised materials.

Once the materials were synthesised, different analyses were carried out to characterise their magnetocaloric properties. Among these analyses are X-ray diffraction, which allows the crystalline structure of the materials to be determined, and magnetometry, which allows the magnetic properties of the materials to be studied. In addition, magnetic entropy change measurements were carried out, which provide information on the capacity of the materials to generate temperature changes in response to a magnetic field.

The results obtained in this study show that lanthanum manganites doped with gadolinium and neodymium exhibit a significant magnetocaloric effect. This means that these materials have the ability to undergo controlled temperature changes when a magnetic field is applied, making them potentially useful as cooling materials in magnetic refrigeration systems.

Contenido

Resumen	IV
Abstract.....	V
Índice de Figuras	4
Introducción	1
Capítulo 1. Antecedentes	4
Capítulo II. Marco Teórico	10
2.1 Materiales Magnéticos	11
2.1.2 Materiales Diamagnéticos.....	11
2.1.3 Materiales Paramagnéticos	11
2.1.4 Materiales Ferromagnéticos	11
2.1.5 Materiales Antiferromagnéticos	12
2.2. Sistema de Refrigeración Convencional	12
2.3. Sistema de Refrigeración Magnética	14
2.3.1 El Efecto Magnetocalórico.....	15
2.3.2 Refrigeración Magnética	16
2.4 Materiales Magnetocalóricos	18
2.4.1 Características de los Materiales Magnetocalóricos	18
2.5 Manganitas ABO_3	19
2.5.1. Efecto Jahn Teller	21
2.5.3. Campo Cristalino.....	24
2.5.4. Fases de Laves.....	25
2.6 Cuantificación del Efecto Magnetocalórico (MCE)	26
2.6.1 Termodinámica del Efecto Magnetocalórico	26
2.6.2 Principios Termodinámicos	29
Capítulo III. Fundamentos de Tesis.....	33
3.1 Justificación	33
3.2 Planteamiento del Problema	34
3.3 Hipótesis.....	35

3.4 Objetivos	36
3.4.1 Objetivo General	36
3.4.2 Objetivos Específicos	36
Capítulo IV. Desarrollo Experimental	37
4.1 Diseño Experimental.....	37
4.2 Materiales y Reactivos.....	39
4.3 Equipos	39
4.3.1 Equipos de Síntesis	40
4.3.3. Equipos de Caracterización	42
4.4 Ensayos.....	44
4.4.1 Cálculos Estequiométricos	45
4.4.3 Tratamientos Térmicos.....	46
4.4.4 Caracterización de los Materiales Sintetizados	47
4.5 Ensayos.....	48
Capítulo V Resultados	49
5.1 Sistema LSNMO	49
5.1.1 Difracción de Rayos X.....	49
5.1.2 Refinamiento Rietveld	51
5.2 Comportamiento Magnético de las Manganitas	53
5.2.1. Magnetometría	53
5.2.1 Temperatura de Curie.....	54
5.3 Comportamiento Magnetocalórico	55
5.3.1 Cambio de Entropía.....	55
5.3.2 Gráficas de Arrot	57
5.3.3. Variación de Entropía Magnética.....	59
5.4 Determinación Mn ³⁺ /Mn ⁴⁺	61
5.5 Sistema LSNMO.....	64
5.5.1Difracción de Rayos X.....	64
5.5.2. Comportamiento Magnético de las Manganitas.....	67
5.5.3 Magnetometría	68

5.5.4. Temperatura de Curie	69
5.6. Comportamiento Magnetocalórico	70
5.6.1 Cambio de Entropía	70
5.6.2 Gráficas de Arrot	73
5.6.3 Variación de Entropía Magnética	74
Conclusiones	76
Referencias.....	78

Índice de Figuras

Figura 2.1. Sistema de refrigeración convencional.	13
Figura 2.2. Ciclo de Maxwell para un sistema de refrigeración magnética a temperatura ambiente.	14
Figura 2.3. Esquema del funcionamiento de un sistema de refrigeración magnética.	15
Figura 2.4. Representación esquemática del efecto magnetocalórico, cuando se aplica un campo magnético variable a un material.	16
Figura 2.5. Ciclo de refrigeración magnética.	17
Figura 2.6. Estructura cúbica ideal tipo perovskita.	19
Figura 2.7. Estructura pseudo-cúbica de manganita.	20
Figura 2.8. Representación esquemática del efecto Jahn Teller.	22
Figura 2.9. Esquema del doble intercambio y de las configuraciones electrónicas.	23
Figura 2.10. Fases de los orbitales.	24
Figura 2.11. Energía de desdoblamiento del campo cristalino.	25
Figura 2.12. Estructuras de las fases de Laves: estructura cúbica tipo MgCu ₂ (C15), estructura hexagonal tipo MgZn ₂ (C14) y estructura hexagonal tipo MgNi ₂ (C36) [79].	26
Figura 2.13. A) Representa el EMC en transformaciones de fase de segundo orden, con curvas isomagnéticas de la entropía en función de la temperatura, B) Representa el EMC en transformaciones de fase de primer orden, son curvas isomagnéticas de la entropía en función de la temperatura.	28
Figura 4.1. Diagrama del desarrollo experimental.	37
Figura 3.2. Molino de alta energía, SPEX 8000D Mixer/Mill.	41
Figura 3.3. Horno tubular de tres zonas Lindberg/Blue.	42
Figura 3.4. Difractómetro Inel Equinox.	43
Figura 3.5. Magnetómetro de muestra vibrante (VSM).	43
Figura 3.7. Rampa de calentamiento para tratamiento térmico.	47
Figura 5.1. DRX de polvos de partida (Mn ₂ O ₃ + La ₂ O ₃ + Gd ₂ O ₃ + SrO) molidos durante 5h para obtener La _{0.7-x} Gd _x Sr _{0.3} MnO _{3+δ} con una variación desde 0 a 0.2, tratado térmicamente a 1100 ° C durante 2 h.	49
Figura 5.2. Estructuras de manganitas a) LGSM con estructura romboédrica b) LSM con estructura ortorrómbica dibujados mediante Software Visualization for Electronic and Structural Analysis (VESTA).	51
Figura 5.3. Ciclo de Histéresis.	53
Figura 5.4. Determinación de Temperatura de Curie del Sistema La _{0.7-x} Gd _x Sr _{0.3} MnO ₃ , a) barridos de temperatura para concentraciones de Gd	

x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2. b) derivada de la temperatura respecto a la magnetización.....	54
Figura 5.5. Curvas de magnetización isotérmicas obtenidas a diferentes temperaturas alrededor de su Tc para el sistema La _{0.7-x} GdxSr _{0.3} MnO ₃	56
Figura 5.6. Gráficos de Arrot (H/M vs M ²) de las curvas M (H) para los compuestos La _{0.7-x} GdxSr _{0.3} MnO ₃	58
Figura 5.7. Isotermas del cambio de entropía en función de la temperatura y el campo magnético aplicado (hasta 18 kOe).	59
Figura 5.8. Ajuste lineal medición de PPM en ICP.	63
Figura 5.9. DRX de polvos de partida (Mn ₂ O ₃ + La ₂ O ₃ + Nd ₂ O ₃ + SrO) molidos durante 5h para obtener La _{0.7-x} NdxSr _{0.3} MnO _{3+δ} con una variación desde 0 a 0.4, tratado térmicamente a 1100 ° C durante 2 h.....	65
Figura 5.10. Estructuras de manganitas a) LSNMO con estructura romboédrica b) LSM con estructura ortorrómbica dibujados mediante Software Visualization for Electronic and Structural Analysis (VESTA).....	67
Figura 5.11. Ciclo de Histéresis.....	69
Figura 5.12. Determinación de Tc.	70
Figura 5.14. Gráficos de Arrot (H / M vs M ²) de las curvas M (H) para los compuestos a) b) x=0 y x=0.35.	73
Figura 5.15. Isotermas del Cambio de Entropía en Función de la Temperatura y el Campo Magnético Aplicado (hasta 18 kOe). Para muestra a) x=0 y b) x=0.35	74

Índice de Tablas

Tabla 1. Óxidos precursores de partida.....	39
Tabla 2. Equipos Utilizados.....	40
Tabla 3. Valores de refinamiento de Rietveld de patrones de difracción de rayos X de polvos recocidos ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$) para diferentes valores de x ($0 \leq x \leq 0.2$, $\Delta x = 0.05$).	52
Tabla 4. Datos sobre manganitas dopadas con Gd.....	55
Tabla 5. valores de Ds y RCP Manganita dopada Gd.	61
Tabla 6. Cálculos de ICP para determinación de partes por millón de los elementos presentes en la manganita.	62
Tabla 7. Datos de ICP-MS	63
Tabla 8. Porcentaje en peso calculado para el manganeso en los diferentes elementos analizados.	64
Tabla 9. Datos de Magnetización y Cambio de Entropía en Manganitas Nd.	75

Introducción

Al igual que ocurre con la refrigeración, que generalmente consiste en bajar la temperatura de algún volumen o espacio definido por debajo de la temperatura ambiente, la constante necesidad de supervivencia del ser humano le ha obligado a realizar grandes descubrimientos y adaptar cosas comunes para su supervivencia. Durante mucho tiempo, la refrigeración se utilizó principalmente para preservar alimentos y bebidas. Los seres humanos se dieron cuenta de que sus alimentos duraban más tiempo en invierno que en verano, lo que llevó a la necesidad de encontrar una solución para conservarlos durante todo el año. Como resultado, buscó una manera de conservar estos alimentos por más tiempo, inicialmente viviendo en cuevas con temperaturas frescas durante todo el año, posteriormente adaptaron pozos y cobertizos que construían y adaptaban para mantenerlos frescos y así poder conservar los alimentos, tal inventiva fue insuficiente cuando empezaron a emigrar a otros lados y para los que vivían en las ciudades, ya que no contaban con los espacios suficientes para estas técnicas, es por ello que muchos científicos se dieron a la tarea de inventar alguna máquina que ayudará a tal efecto, se tienen registros que en 1820 Michael Faraday licuando gases de amonio consiguió tener bajas temperaturas, pero no fue sino hasta 1913 cuando se desarrolló el primer frigorífico doméstico, el cual era accionado a mano, y en 1918, cuando se logró el primer frigorífico con motor eléctrico, desde entonces estos frigoríficos han sufrido pequeños cambios.

Los sistemas de refrigeración domésticos, también llamados frigoríficos convencionales, son dispositivos capaces de enfriar, es decir, extraer el calor de un volumen o espacio, y expulsarlo hacia el exterior (desde una zona de baja temperatura hacia otra de alta temperatura), generalmente mediante el uso de un motor eléctrico para la compresión y expansión de un gas.

El funcionamiento del frigorífico se basa en un ciclo de compresión-expansión de gases en constante movimiento, durante estos ciclos los gases ocupados son comprimidos hasta hacerlos líquidos, posteriormente son evaporados y de nueva cuenta pasan a estado de gas, durante estas transformaciones es que pueden extraer calor de un lugar y cederlo en otro, todo este sistema se analiza termodinámicamente mediante un ciclo

de Carnot (inverso), que se define como un proceso reversible que utiliza un gas idóneo, y consta de dos transformaciones isotérmicas y dos adiabáticas.

En los sistemas de refrigeración actuales se ocupan fluidos refrigerantes, los cuales son los responsables de los procesos de evaporación-licuefacción que absorben o ceden calor durante los ciclos de compresión expansión de estos. Los primeros refrigerantes ocupados tales como amoníaco, freón 21 entre otros eran muy reactivos y tóxicos, Actualmente se utiliza el denominado R134a, un hidrofluorocarbono (HFC), que son menos perjudiciales para el medio ambiente y la capa de ozono, sin embargo, los gases ocupados en la refrigeración siguen considerados como contaminantes.

Tomando en consideración los problemas medioambientales de los refrigerantes actuales, existe un gran interés por parte de la comunidad científica para evitar su uso, utilizando otro tipo de elementos refrigerantes, además de buscar valores de eficiencia más altos para reducir el consumo de energía eléctrica, cabe mencionar que los sistemas con fluidos refrigerantes alcanzan valores alrededor del 20%[1], en cambio, en los sistemas con refrigerantes magnéticos (materiales sólidos) es posible alcanzar valores cercanos al 60% de eficiencia energética[2].

En términos generales, los refrigerantes magnéticos, también conocidos como materiales magnetocalóricos, son aquellos que manifiestan un cambio reversible de temperatura (ΔT) y por ello un cambio en su entropía magnética (ΔS_M) cuando se someten a una variación de un campo magnético.

Se tiene un amplio rango de materiales magnéticos, pero no todos presentan un buen efecto magnetocalórico en un rango de temperaturas alrededor de la temperatura ambiente, algunos de los más estudiados son aleaciones metálicas constituidas principalmente por tierras raras, tales como el gadolinio, el disprosio, el erbio etc [3-4]. Sin embargo, el uso de estos elementos implica un costo económico elevado asociado con su baja disponibilidad, es por ello que se han llevado a cabo diversos estudios sobre nuevos materiales que sean económicos, fáciles de procesar y que tengan un eficiente efecto magneto-calórico alrededor de la temperatura ambiente. Con base en los trabajos y publicaciones realizadas por otros investigadores, se sabe que los materiales cerámicos basados en óxido de manganeso, especialmente las manganitas con estructura cristalina tipo perovskita, son materiales prometedores para ser

utilizados como refrigerantes magnetocalóricos, ya que poseen diversas características mencionadas previamente, bajo costo de producción, alta disponibilidad, y buena eficiencia como material magnetocalórico a temperatura ambiente.

Capítulo 1. Antecedentes

La refrigeración magnética es una tecnología emergente e innovadora con un gran potencial para reducir la energía utilizada para la refrigeración doméstica e industrial. En comparación con el proceso convencional basado en el ciclo de compresión-expansión del gas, la refrigeración magnetocalórica evita el uso de gases contaminantes, asegura un menor consumo de energía y muestra una mayor eficiencia [1-3].

Esta tecnología de refrigeración se basa en el empleo de materiales que presentan un cambio en su temperatura cuando se magnetizan adiabáticamente, a través de un evento que se ha denominado efecto magnetocalórico (EMC). El gadolinio y sus aleaciones muestran el mayor efecto magnetocalórico ($\Delta S = 5.5 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$) cerca de la temperatura ambiente (RT), 294 K [2-5]. Sin embargo, estos materiales son costosos e implican síntesis y procesos complicados en una atmósfera de aire (oxidante). Es por estos motivos, que estos materiales presentan desventajas en aplicaciones domésticas, limitando el interés en ellos [6].

Este problema ha animado a los grupos de científicos a centrar su investigación en el estudio de los óxidos como materiales magnetocalóricos (MC), en particular manganitas con estructura tipo perovskita. Estos compuestos han llamado la atención debido a la amplia gama de propiedades que exhiben: magnéticas, semiconductoras, fotocatalíticas, magnetocalóricas e incluso multiferroicas [7].

Además, las manganitas, son fáciles de procesar en una atmósfera de aire mediante técnicas de metalurgia de polvos, muestran un efecto magnetocalórico adecuado en campos magnéticos bajos y se pueden adaptar para operar por encima de la temperatura ambiente; además, algunos de ellos exhiben un EMC gigante comparable con la aleación de $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$, y las manganitas no generan problemas ambientales durante la síntesis y el procesamiento [4,7].

Entre todas las perovskitas, la manganita de lantano ha sido muy investigada por sus importantes propiedades y aplicaciones en las últimas décadas, pero especialmente cuando es dopada con un catión alcalinotérreo, con carga X^{2+} , debido a que el manganeso es un elemento que cambia sus cargas para tener neutralidad electrónica y al dopar con un elemento divalente se va a tener una descompensación de cargas y con ello se generan cationes Mn^{4+} para mantener la neutralidad iónica.

Das y col. [8] observaron un efecto magnetocalórico significativamente grande cerca de la temperatura ambiente para el compuesto policristalino de $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$,

siendo el valor máximo obtenido del cambio de entropía magnético en las proximidades de la temperatura de orden paramagnético a ferromagnético de $8 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$, significativamente grande, aunque en la presencia de un campo magnético de 70 kOe, lo cual confirma el interés en esta manganita de lantano dopada con estroncio, sin embargo, con limitaciones para aplicaciones domésticas, debido al gran campo que se debe aplicar para obtener buenos resultados magnetocalóricos y recordando que estos materiales para su posible uso en refrigeración convencional debe tener un campo máximo de 20 kOe.

Particularmente, la manganita de lantano dopada con calcio, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCMO), presenta la llamada interacción ferrimagnética de doble intercambio (DE) entre sus iones Mn^{3+} y Mn^{4+} , éstos últimos generados por la presencia de cationes de Ca^{2+} sustituyendo posiciones de La^{3+} , lo que da como resultado una alta magnetización, magnetorresistencia colosal (MRC), y un elevado efecto magnetocalórico [9]. En este compuesto, la interacción ferromagnética está mediada por mecanismo de doble intercambio. Esta interacción se refuerza al aumentar la proporción de iones Mn^{4+} , por lo tanto, al incrementar el nivel de dopaje, sin llegar a la máxima solubilidad de Ca^{2+} en la LaMnO_3 . Se ha demostrado que la relación $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ sustituyendo a La^{3+} es de 3:7 siendo el valor óptimo para obtener un doble intercambio máximo [10] y, en consecuencia, la mejor interacción magnética (momento magnético más alto), por lo tanto, la manganita $\text{La}_{0.7}\text{X}_{0.3}\text{MnO}_3$ con X un catión alcalinotérreo, es la que presenta mejores propiedades magnéticas.

La manganita de lantano dopada con calcio se ha reportado que presenta un valor de entropía ($|\Delta S_{\text{max}}|$) en el rango de 2 hasta $10 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$, lo que corresponde a una capacidad relativa de refrigeración (RCP) en el rango de 60 a 294 J/kg para 10 y 50 kOe de campo aplicado, respetivamente [11].

La transición de orden ferromagnético a paramagnético (FM-PM) de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ policristalina, está acompañada, para este compuesto en particular, por cambios estructurales, conocidos como transición de fase magnética de primer orden (FOPT) [12], motivo por el cual presenta altos valores de entropía a la temperatura en la cual se lleva a cabo esta transición de orden magnético, denominada temperatura de Curie (T_c). Sin embargo, este compuesto presenta una T_c aproximadamente de 260 K [13], que es demasiado baja para aplicaciones domésticas a temperatura ambiente. Esta limitación es una de los problemas más importantes del compuesto, que limita su uso como material magnetocalórico [14].

Para superar este problema, y extender el rango de temperatura de la manganita de lantano dopada con calcio, se deben proponer diferentes formas de aumentar la temperatura de Curie, manteniendo altos valores del efecto magnetocalórico, lo cual

se hace fortaleciendo la interacción de doble intercambio, que es la responsable del orden ferromagnético y de la temperatura de Curie.

En este sentido, el comportamiento magnético de la manganita se puede modificar siguiendo diversas rutas, por ejemplo: dopando con elementos adecuados en sitios que ocupa el calcio, o deformando su estructura cristalina usando molienda de alta energía como método de síntesis, con dopaje y deformación mecánica, para crear vacancias catiónicas. Estos procesos alteran la relación de Mn^{4+}/Mn^{3+} , fortalecen el mecanismo de doble intercambio y afectan las propiedades magnetocalóricas de la manganita [15].

Linh y col. [16] analizaron las propiedades magnéticas y el efecto magneto-calórico de la manganita dopada con sodio, $La_{0.7}Na_{0.3-x}Ca_{0.3}MnO_3$, las cuales fueron sintetizadas mediante reacción en estado sólido. Los resultados revelaron que la temperatura de Curie aumenta al aumentar la concentración del dopante (Na). Teniendo valores de T_c en un rango de 260-298 K para $x = 0.0-0.1$, respectivamente. Con respecto a sus valores de magnetización M (T) los cuales fueron medidos a diferentes campos (H), teniendo a 12 kOe, un valor de ΔS de 1.47 a $5.19 \text{ JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$ para las diferentes concentraciones, con respecto a los valores de capacidad relativa de refrigeración (RCP) = $57.12 - 75.88 \text{ J/kg}$, lo cual indica que estos materiales con estructura tipo perovskitas pueden ser ocupados como materiales magnetocalóricos.

Zou et al. [17] estudiaron el efecto del dopaje con Ba^{2+} , en el sistema de perovskitas tipo ABO_3 se analizaron muestras policristalinas de $La_{0.7}Ca_{0.3-x}Ba_xMnO_3$ ($x= 0.025, 0.05, 0.075$ y 0.1) mediante reacción en estado sólido, concluyendo que el Ba^{2+} es un excelente catión para modular la temperatura de Curie (T_c), desde 260 a 300 K con el incremento del dopaje de Ba^{2+} en la concentración de (x) que va desde 0 hasta 0.1, respectivamente. Este compuesto mostró una variación de entropía muy elevada, de 6 a $11 \text{ JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$, correspondiente con la capacidad refrigerante evaluada en los rangos desde 190 a 250 JKg^{-1} , sin embargo, exige la aplicación de campos magnéticos muy elevados de 5 T, lo cual lo hace poco práctico para su aplicación [18].

El dopaje con Gd^{3+} , investigado por Saha y col. [19] muestra un aumento en los valores de entropía magnética, alcanzando valores de $9.1 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$, sin embargo, ésta se obtiene a temperatura de (12 K), lo que lo hace inaplicable para refrigeración magnética convencional, pero se puede emplear en criogenia.

Xie et al. [20] Realizaron un estudio sobre el efecto del dopaje con K^+ , para la obtención de $La_{1-x}K_xMnO_3$ en el rango de $x=0.5 - 0.2$. Los resultados señalaron que la temperatura de Curie se puede modular con el nivel de dopaje en el rango de 213

a 306 K para valores de concentración en (x) de 0.05 a 0.2, respectivamente, adicionalmente, los materiales exhiben valores de alta capacidad relativa de refrigeración en un amplio rango de temperatura de 282-306 K, con valores de cambio de entropía cercanos a $2 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ [21].

Para mejorar las propiedades magnetocalóricas de las manganitas, se ocupa el sistema $\text{AA}'\text{BO}_3$ las cuales nos indican que se pueden dopar con dos elementos alcalinotérreos para poder modular mejor las propiedades buscadas, las manganitas de lantano co-dopadas con calcio y estroncio, con fórmula $\text{La}_{0.67-x}\text{Ca}_{0.33}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LCSM), las cuales mediante el nivel de sustitución se pueden modelar la temperatura de Curie en el rango de 267 a 369 K, cambiando el valor de x desde 0 hasta 0.33 [19]. En términos generales, la T_c incrementa al incrementar el valor de x (nivel de estroncio). De tal modo que, para el caso el compuesto LCSM (x=0) tiene una T_c de 267 K, un cambio de entropía magnética de $5.9 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$, y un cambio de temperatura adiabático de 2 K para variaciones de campo magnético desde 0 hasta 1.2T, lo cual es muy atractivo para aplicaciones de refrigeración. Sin embargo, el efecto MC en esta manganita disminuye al aumentar el valor de x, por lo tanto, el compuesto LCSM (x=0.055) con una T_c de 285K, que es bastante interesante para las aplicaciones magnéticas de temperatura cercana al ambiente, tiene un cambio de entropía más bajo de lo esperado, de $2.8 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ y un cambio de temperatura adiabático de 1 K para un cambio de campo magnético de 0 a 1.2T [22].

La manganita de lantano dopada con calcio ha sido dopada con diferentes cationes metálicos para modificar las propiedades magnetocalóricas. Varios trabajos han demostrado que el T_c de los compuestos LCMO aumenta significativamente al doparse con metales monovalentes y divalentes [14-22]. Sin embargo, la sustitución monovalente genera un aumento en el número de vacancias de oxígeno y, como consecuencia, genera un aumento en la conductividad mixta iónico-electrónica, lo que es perjudicial para las propiedades magnetocalóricas [23].

Debido al gran interés en el efecto del dopaje en el sistema LCM en sus propiedades magnetocalóricas, son numerosos los estudios llevados a cabo en los últimos años. Thanh y col. [24] reportaron las propiedades magnetocalóricas de nanopartículas de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, las cuales alcanzaron valores de $|\Delta S_{\max}|$ en el rango de 1.47 a $1.38 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ para valores de x de 0.10 y 0.12, respectivamente, bajo campos magnéticos aplicados de 10 kOe.

Un estudio similar publicado por Phan et al. [24], en el cual demostraron que el compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ mostraba valores de $|\Delta S_{\max}|$ hasta $7.45 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ a una temperatura muy cercana a temperatura ambiente. Sin embargo, es importante destacar que estos estudios que obtienen resultados tan extraordinarios, fueron

obtenidos empleando monocristales de manganitas sometidos a un campo magnético muy elevado, del orden de 50 kOe, limitando su aplicabilidad. Estos resultados fueron confirmados en policristales por Jeddi y col. [25], quienes encontraron materiales policristalinos de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x= 0.1$) que alcanzaban valores de variación de entropía $|\Delta S_{\text{max}}|$ y RCP de $5.26 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ y 262.53 Jkg^{-1} , respectivamente, pero bajo un campo magnético aplicado $\mu_0 H$ de 50 kOe.

Estudios previos [26-27] mostraron un elevado efecto magnetocalórico en manganitas LCMO dopadas con estroncio, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, para $x= 0.1$ (x de 0 a 0.2), ocupando molienda de alta energía como método de síntesis, pudiendo alcanzar un valor máximo de ΔS y RCP de $7.43 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ y 93.29 Jkg^{-1} , respectivamente, con un campo aplicado de 18 kOe (1.8 T). Estos estudios concluyen que las manganitas de calcio dopadas con estroncio son un material magnetocalórico muy prometedor, ya que pueden alcanzar más del 60% de la potencia de enfriamiento relativa (RCP) del Gd puro al 30% de su costo.

Actualmente, se están estudiando estas mismas manganitas, pero dopando con cationes magnéticos, particularmente tierras raras sustituyendo posiciones del La^{3+} , lo cual no afecta a las interacciones magnéticas, particularmente al doble intercambio, debido a que la carga de las tierras raras es la misma que la del lantano, pero afecta notablemente en la T_c , logrando manganitas con T_c cercanas a la temperatura ambiente, y por lo tanto se incrementa el rango de aplicaciones, particularmente en refrigeración doméstica.

Elghoul y col [28] presentan un estudio detallado sobre el efecto de algunas tierras raras sobre las propiedades magnetocalóricas de la manganita de lantano dopada con estroncio, de fórmula general $\text{La}_{0.75}\text{Ln}_{0.05}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, siendo Ln diferentes tierras raras, Sm, Eu, Gd, Dy and Ho. La presencia de tierras raras modifica la temperatura de Curie, desde 250 K hasta 350 K, lo que permite controlar este importante parámetro tecnológico. El dopaje con Sm, Eu y Gd son los que generan temperaturas de Curie alrededor de la temperatura ambiente. Los valores de entropía a un campo de 20 kOe (2 T) se encuentran en el rango desde 1.1 hasta $1.5 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$, que al introducir tierras raras se tiene buenos resultados. Los valores de entropía se asocian al método de síntesis de los materiales, en este caso el método sol-gel, junto con la presencia de una mezcla de fases romboedrales y ortorrómbica, por lo tanto, las transiciones son de segundo orden. Se considera que estas mismas composiciones, sintetizadas mediante molienda de alta energía, podrían mejorar notablemente su comportamiento magnetocalórico.

Recientemente, Sterminova et al. [29] presenta resultados de una manganita multidopada, de fórmula general $(\text{La}_{0.7}\text{Eu}_{0.3})_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.9}(\text{Me})_{0.1}\text{O}_3$ ($\text{Me}=\text{Co}, \text{Ti}$), con

la finalidad de incrementar la entropía asociada al efecto magnetocalórico a través de la promoción de las transformaciones múltiples de fase con la temperatura. Los resultados son muy interesantes, debido a que el Eu estabiliza la fase O' lo cual permite que el proceso magnetocalórico sea de segundo orden, pasando por dos fases intermedias, y por lo tanto se incrementa la entropía máxima del sistema. Sin embargo, las temperaturas de trabajo, asociadas a las temperaturas de Curie, se encuentran entre 100 y 150 K, limitando su aplicación para sistemas de refrigeración específicas.

A. Krichene et al. [30] estudiaron el dopaje en el sistema $\text{Pr}_{0.5-x}\text{Bi}_x\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ con Bi^{3+} , manteniendo una relación $\text{Bi}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ esto con la finalidad de que todas las manganitas se encuentren en una proporción adecuada y con ello poder mantener una relación óptima entre $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ igual a 1. Este estudio remarca que niveles de dopajes de bismuto superior a 0.15 no son convenientes, ya que los iones de Bi^{3+} se cancelan o “eliminan” la magnetización en manganitas con la mitad de sus posiciones dopadas.

Zhan et al. [31] establecieron un modelo usando un proceso de regresión Gaussiana para la determinación de la temperatura de Curie, el cual permite además predecir las propiedades magnetocalóricas de manganitas de lantano en función de diversos parámetros tales como: el dopaje con diversos elementos, los métodos de síntesis, los cambios de estructura cristalina desde estructuras cúbicas, pseudocúbicas, estructuras ortorrómbicas y romboédricas. También se pueden observar los efectos ocasionados por cambios en los parámetros de la red la introducción de tensión debido a desajustes de la estructura cristalina. Las correlaciones son tendencias generales y obviamente no universales. con T_C que van desde 40 K hasta 375 K, en este este trabajo se exploran nuevas alternativas para predecir la T_C de los materiales.

Capítulo II. Marco Teórico

El efecto magnetocalórico (EMC) en los materiales magnéticos sólidos es un efecto intrínseco que algunos materiales magnéticos presentan produciendo un cambio de temperatura al someterlos a un campo magnético variable, este fenómeno es la base de la refrigeración magnética [32]. Este efecto se puede cuantificar como el cambio reversible de temperatura (ΔT_{ad}) que sufre un material cuando se somete a una variación de campo y esta se realiza en un proceso adiabático, o también como el cambio reversible de entropía magnética (ΔS_M) si la variación del campo se realiza en un proceso isotérmico.

El (EMC) se observó por vez primera por el físico E. Warburg en 1881 en una muestra de hierro puro, que estaba cerca de un campo magnético y observó que esta muestra se calentaba, en 1887 T. Edison, y en 1890 N. Tesla estudiaron, de forma independiente este fenómeno sin tener éxito, ante la posibilidad de crear una máquina térmica basada en este efecto. Fue hasta 1918 cuando P. Weiss y A. Picard establecieron las bases de los principios físicos que rigen el EMC, permitiendo que la primera aplicación surgiera con las propuestas de P. Debye en 1926, y de W. F. Giauque en 1927, ellos fueron los primeros en crear ciclos de refrigeración magnética para alcanzar temperaturas inferiores a la del helio líquido. En 1933 W. F. Giauque y D. P. MacDougall consiguieron experimentalmente, empleando sales paramagnéticas, un valor de la temperatura de 250 mK, pudiendo bajar por primera vez la barrera de 1 K [33].

Teniendo como bases el EMC se puede asegurar que un material magnético presenta un cambio de temperatura y esto se debe a que el material está siendo sometido a una variación de campo magnético, los materiales que presentan tal efecto son los materiales ferromagnéticos, que si se someten a la variación de los campos magnéticos cerca de su temperatura de orden magnético (Temperatura de Curie), estos van a tener la respuesta magnetocalórica. Cuando el campo magnético se aplica en forma adiabática, sus momentos magnéticos se orientan en dirección del campo magnético, esto hace que se reduzca la parte magnética de la entropía total del sólido. Para mantener la entropía total constante en el proceso adiabático, la entropía de la red cristalina debe aumentar ocasionando que el material se caliente [34]. Al ser un proceso reversible, el material ferromagnético se enfría a medida que la entropía magnética se incrementa

El EMC está fuertemente influenciado por la entropía, el calor específico y la conductividad térmica, siendo que estas magnitudes reflejan las transformaciones en la estructura de spin del material magnético [35].

Es por ello que actualmente se estudia mucho a estos tipos de materiales, ya que ellos son la base de la refrigeración magnética que utilizan material magnético como refrigerante, en lugar de gas como se utiliza en los refrigeradores convencionales. En un refrigerador magnético, la magnetización-desmagnetización del material magnético, sustituye al proceso de compresión-expansión de un gas, que es utilizado en los refrigeradores convencionales.

Cabe señalar que el material magnético utilizado como refrigerante debe poseer una gran eficiencia magnética, normalmente estos materiales son sales diamagnéticas que acompañadas con los materiales magnetocalóricos tienen buena respuesta al cambio de magnetización y a los cambios de temperaturas [36].

2.1 Materiales Magnéticos

Se conoce con el término de material magnético, a toda aquella sustancia que puede ser magnetizada (en mayor o menor medida) por un campo magnético. El comportamiento que presenta una sustancia en específico, se encuentra determinado por las características estructurales de dicha sustancia. De manera general los materiales magnéticos se pueden clasificar en 4 tipos en función de su comportamiento bajo un campo magnético aplicado [37].

2.1.2 Materiales Diamagnéticos

Los materiales de este tipo tienen una respuesta magnética débil opuesta al campo aplicado. Teniendo susceptibilidades magnéticas en el orden de -10 a -5 . Al aplicar un campo magnético en un material diamagnético se induce una rotación orbital en los electrones del núcleo, creando momentos magnéticos, pero por la ley de Lenz la corriente de los momentos magnéticos es tal que se opone al campo aplicado [38].

2.1.3 Materiales Paramagnéticos

Al igual que los materiales diamagnéticos los materiales paramagnéticos presentan un magnetismo débil. Este tipo de comportamiento se presenta en materiales que contienen átomos magnéticos cuyos espines se encuentran aislados del entorno [39].

2.1.4 Materiales Ferromagnéticos

En los materiales ferromagnéticos, un campo magnético externo crea una alineación de los momentos dipolares magnéticos, y esta alineación puede durar

incluso en ausencia de un campo magnético externo. Grandes regiones microscópicas conocidas como dominios magnéticos se producen como resultado de la fuerte interacción entre los momentos dipolares magnéticos de los átomos cercanos. Estos dominios magnéticos pueden expandirse en tamaño a medida que el campo magnético externo se fortalece y continúan existiendo incluso si el campo magnético externo desaparece [40].

El término "ciclo de histéresis" se refiere a todo el ciclo de magnetización de un material ferromagnético. La agitación térmica destruye la alineación de los dipolos y convierte los materiales ferromagnéticos en paramagnéticos a una temperatura específica, conocida como temperatura de Curie.

2.1.5 Materiales Antiferromagnéticos

La falta de un momento magnético neto es una característica del orden antiferromagnético. Hay un patrón periódico al que apuntan los espines de algunos electrones en relación con los de otros electrones. Dependiendo de la disposición de los electrones, es posible una variedad de órdenes antiferromagnéticos. El término "temperatura de Neel" se refiere a la temperatura a la que el antiferromagnetismo se manifiesta a través de una transición de fase. El ordenamiento más típico, también conocido como ordenamiento de Neel, se caracteriza por un ordenamiento antiferromagnético (puntos de giro en direcciones opuestas) entre los electrones más cercanos, denominados primeros vecinos [41].

2.2. Sistema de Refrigeración Convencional

Los sistemas de refrigeración convencional son dispositivos mecánicos que utilizan las propiedades termodinámicas para transformar la energía térmica que se encuentra en forma de calor entre dos o más regiones de manera controlada. Estos dispositivos están diseñados principalmente para disminuir la temperatura de una región de las cámaras frigoríficas o cámaras de refrigeración las cuales pueden estar diseñadas para un gran número de volúmenes por ejemplo los de bajo volumen tales como las domésticas, o de gran volumen en aplicaciones industriales o comerciales [42].

Los sistemas de refrigeración convencional son una rama multidisciplinaria de la ingeniería, algunas de estas ramas tales como la química, la cual es asociada con las propiedades y la composición de los refrigerantes y gases utilizados en la refrigeración, así como la termodinámica que es la encargada del estudio de las propiedades térmicas de la materia y su energía interna, la transferencia de calor, en el estudio de los intercambiadores de calor, y la ingeniería mecánica, en el

estudio de compresores de gas para lograr el trabajo de compresión requerido[43], todo lo anterior puede ser sustituido por los sistemas de refrigeración magnética, ya que tiene mayor eficiencia tanto energética, como de refrigeración, teniendo materiales que tengan un gran efecto magnetocalórico.

Los sistemas de refrigeración convencional dependiendo del uso que se les va a dar, cambian sus diseños, tipos de compresores y gases o refrigerantes, algunos sistemas se clasifican conforme su método de inyección de refrigerante y sistemas de compresión de gases, teniendo algunos ejemplos de esto en los sistemas de compresión de gas que son los utilizados en la refrigeración tradicional, turbinas de gas y motores de reacción usados en refrigeración industrial, en aviación y transporte [44].

En los sistemas de refrigeración o climatización, el calor es extraído desde el interior hacia el exterior de un recinto. En forma simplificada, los principios de funcionamiento de la refrigeración por compresión de gas pueden dividirse en cuatro operaciones: evaporación, compresión, condensación y expansión.

Durante la evaporación, el calor se absorbe del aire o del proceso que habrá de ser enfriado por el refrigerante que se evapora. Este refrigerante en estado gaseoso es aspirado por el compresor el cual obtiene su energía de un motor eléctrico o de otro medio mecánico motorizado [45]. El compresor comprime el refrigerante gaseoso aumentando su presión, el gas a alta presión va al condensador donde por sus condiciones de presión y temperatura es condensado por la acción del refrigerante. Este refrigerante líquido a alta presión es conducido hacia el evaporador nuevamente, a través de un dispositivo de expansión en el cual baja su presión disminuyendo su temperatura dejándolo listo para iniciar el ciclo [46].

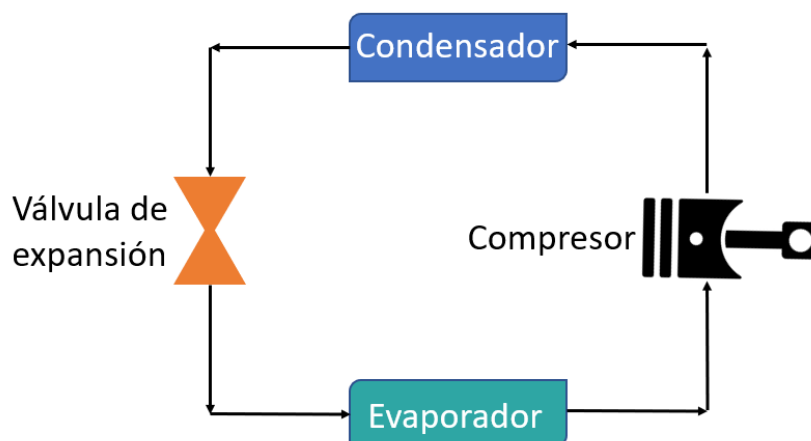


Figura 2.1. Sistema de refrigeración convencional.

2.3. Sistema de Refrigeración Magnética

Los sistemas de refrigeración magnética se basan en el intercambio de calor de un refrigerante magnético con el fluido (normalmente se usan sales diamagnéticas como fluido). Éste a su vez intercambia calor con el foco frío y con el caliente. Para los sistemas con temperatura de trabajo situadas en torno a la temperatura ambiente se utiliza el ciclo de Maxwell [47], que consiste en dos procesos isotérmicos (AB y CD en la figura 2.2) y dos con campo constante (DA y BC en la misma figura). Se le aplica un campo magnético al refrigerante de forma adiabática inciso (a) en la figura 2.3, su temperatura aumenta debido a que la entropía disminuye ya que todos sus momentos magnéticos se encuentran orientados en una dirección por efecto del campo magnético aplicado. El fluido cede calor al foco caliente (b), reduciendo con ello la temperatura del sistema refrigerante-fluido. Al retirar el campo de forma adiabática (c) los momentos magnéticos regresan a su estado original y la entropía aumenta con esto se produce una disminución de la temperatura del refrigerante por debajo de la que tenía antes de aplicar campo. Por lo tanto, este refrigerante magnético puede reducir la temperatura del foco frío con la ayuda de un fluido (d) [48].

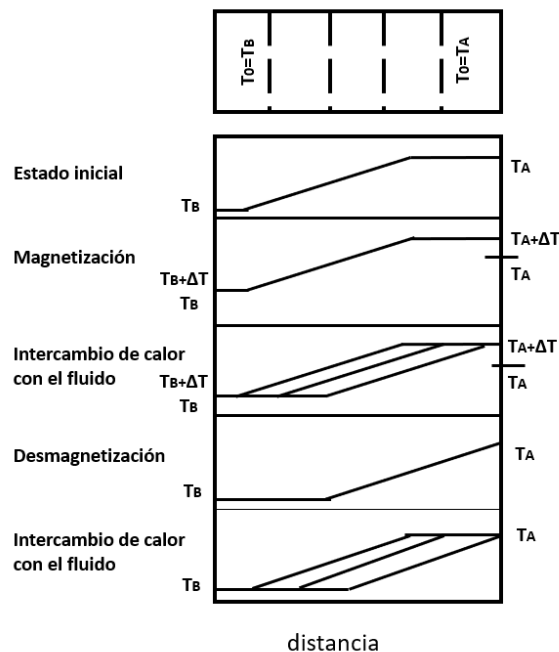


Figura 2.2. Ciclo de Maxwell para un sistema de refrigeración magnética a temperatura ambiente.

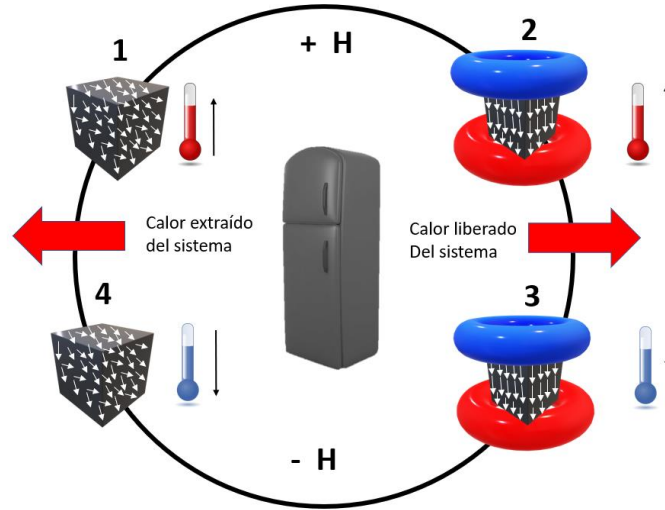


Figura 2.3. Esquema del funcionamiento de un sistema de refrigeración magnética.

2.3.1 El Efecto Magnetocalórico

El efecto magnetocalórico es un fenómeno magneto-termodinámico en el cual ocurre un cambio de temperatura de un material magnético cuando este es expuesto a un campo magnético variable. Todo este proceso conlleva un cambio de entropía magnética. Cuando el campo magnético se aplica en forma adiabática, los momentos magnéticos del material se orientan en dirección del campo magnético aplicado, esto hace que la parte magnética de la entropía total del sólido decaiga. Para contrarrestar este decaimiento de la entropía total, la entropía de la red cristalina debe aumentar ocasionando que el material aumente su temperatura [49]. Al ser un proceso reversible, el material ferromagnético se enfría a medida que la entropía magnética se incrementa.

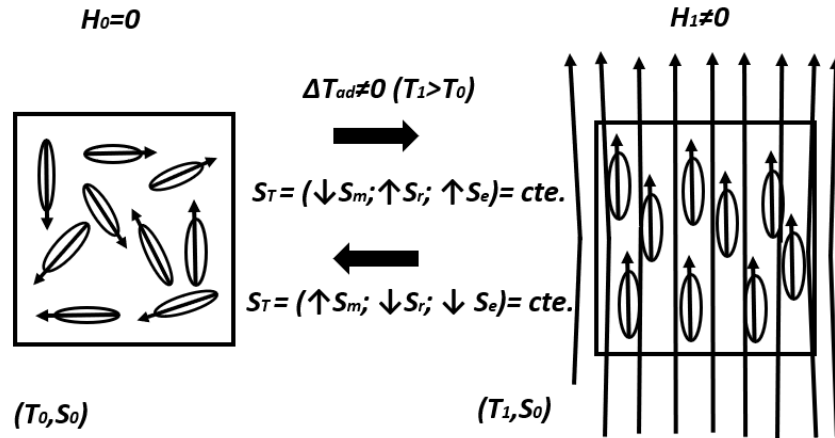


Figura 2.4. Representación esquemática del efecto magnetocalórico, cuando se aplica un campo magnético variable a un material.

El calentamiento y enfriamiento de un material magnetocalórico en presencia de un campo magnético variable es parecido al de enfriamiento y calentamiento en un sistema convencional de compresión y expansión adiabática.

Los parámetros intrínsecos importantes para poder determinar el efecto magnetocalórico son, composición química, estructura cristalina y el estado magnético del material. Algunos de los factores extrínsecos que pueden influir para determinar el EMC son, temperatura, presión, la magnitud de cambio del campo magnético. De igual forma es importante saber que algunos cambios en la composición química, en la estructura cristalina afectan el comportamiento magnético de los materiales [50]. Es por esto que el EMC ha sido analizado en relación con sus transiciones de fase magnética, transiciones estructurales, y transiciones de fase en el orden magnético [51]. Generalmente, debido a sus momentos magnéticos, elementos y compuestos de tierras raras.

2.3.2 Refrigeración Magnética

La refrigeración magnética aprovecha el efecto magnetocalórico (EMC), para reemplazar los procesos de compresión y expansión de gases en los sistemas convencionales, por procesos de magnetización y desmagnetización de un material magnetocalórico [52].

A diferencia del ciclo de Carnot, en los sistemas de refrigeración magnética el refrigerante (material magnetocalórico) es un sólido, y no se puede bombear a

través de intercambiadores de calor. Por lo tanto; se emplea un fluido que transfiere la energía entre el refrigerante magnético y los depósitos [53].

En la refrigeración magnética se tiene un procedimiento para enfriar por debajo de la temperatura ambiente. Las etapas se esquematizan en la figura 2.5.

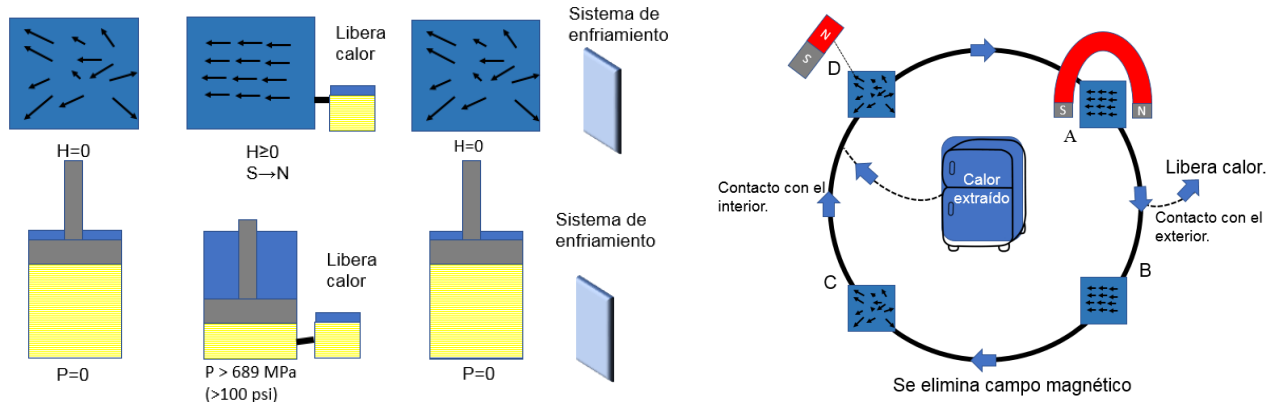


Figura 2.5. Ciclo de refrigeración magnética.

La parte D representa el material que contiene átomos que aportan momentos magnéticos, representados por flechas. Cada flecha es un imán atómico con polos N-S (dipolos magnéticos) que está a temperatura ambiente y apuntando en dirección aleatoria cuando no se aplica un campo magnético externo, es decir $H=0$ [54].

A continuación (A), se aplica un campo magnético, simbolizado en la segunda etapa por un imán de herradura: los momentos magnéticos se alinean con el campo externo y el material aumenta su temperatura, esto se debe a que la entropía disminuye al orientarse los dominios magnéticos, provocando un aumento en la temperatura del material. A través del contacto térmico con el exterior y manteniendo el campo externo, el material se enfría hasta la temperatura.

Después se suprime repentinamente el campo: los momentos se desalinean y el material se enfría. Se alcanza una temperatura más baja que la temperatura ambiente.

El material se pone en contacto térmico con el objeto a enfriar. El objeto se enfría y el material se calienta hasta que ambos alcanzan una temperatura de equilibrio, inferior a la que tenía el objeto [55] el proceso puede repetirse y el resultado es que cada ciclo extrae una cantidad de calor, cediendo calor al exterior, de modo que todas las temperaturas van bajando. Al final se alcanza un valor estable en el que la capacidad de refrigeración del material iguala las fugas de calor desde el exterior hacia el objeto.

2.4 Materiales Magnetocalóricos

Para aplicar el efecto magnetocalórico con alto rendimiento, se necesitan propiedades óptimas para los imanes y para los materiales magnetocalóricos.

Para ello, se han de tomar en consideración diferentes familias de materiales que presentan un elevado EMC.

El gadolinio puro puede considerarse como la sustancia ideal para la refrigeración magnética, es equivalente al gas ideal empleado para explicar la refrigeración convencional. Pero del mismo modo que los sistemas convencionales no funcionan con gases ideales, los sistemas de refrigeración magnéticos funcionan mejor con materiales magnéticos diseñados especialmente. Una ventaja del gadolinio puro es que sus propiedades físicas pueden describirse, mediante las leyes físicas, tales como la función de Brillouin para la magnetización o la función de Debye para el calor específico, esto permite el cálculo numérico para los diagramas magneto-termodinámicos de alta precisión [56].

A continuación, se describen las categorías más destacadas de materiales magnetocalóricos para aplicaciones en sistemas de refrigeración magnética:

- Compuestos intermetálicos (binarios y ternarios).
- Compuestos de gadolinio-silicio-germanio.
- Manganitas.

2.4.1 Características de los Materiales Magnetocalóricos

El efecto magnetocalórico (EMC) es una propiedad intrínseca de todos los materiales magnéticos, debido al acoplamiento de la subred magnética del sólido con un campo magnético externo. Esto hace que, al aplicar un campo magnético variable sobre un material magnético, la contribución magnética a la entropía del

sólido se modifique y, normalmente, al aumentar el campo el sólido se caliente (en condiciones adiabáticas [57]).

Para que un material sea considerado magnetocalórico, en primer lugar debe ser un material magnético, poseer transiciones de fases magnéticas (paramagnético \leftrightarrow ferromagnético), tener temperatura de Curie cercana a la temperatura de trabajo del material, al hacer un cambio de fases se pasa de un desorden magnético a un orden y con ello se genera un elevado de cambio de entropía magnética.

2.5 Manganitas ABO_3

Una de las principales ventajas de las manganitas de tipo perovskita en comparación con otras familias de óxidos es su capacidad para aceptar una amplia gama de elementos dentro de su estructura cristalina. Por ejemplo, elementos como Ba, Sr, Nd y K, así como los lantánidos, son ejemplos de los alrededor de 25 elementos que pueden ocupar la posición A. Además, se ha demostrado que casi 50 elementos diferentes pueden ocupar el sitio B. Además, no solo se limita a los óxidos con estructura perovskita, ya que los elementos F, Cl o Br también pueden ocupar el lugar del oxígeno en la estructura. Esta flexibilidad estructural es la responsable de muchas de las propiedades magnéticas y eléctricas interesantes que poseen estas estructuras [58].

En la figura 2.6, se muestra la estructura de una perovskita cúbica ideal [58]. En esta representación, el catión A tiene coordinación dodecaédrica, mientras que los cationes B que se encuentran encerrados por seis aniones oxígeno, formando octaedros regulares BO_6 , cuyos enlaces forman ángulos entre B–O–B de 180° .

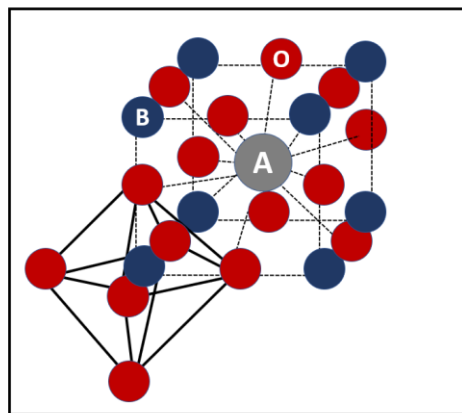


Figura 2.6. Estructura cúbica ideal tipo perovskita.

Aunque las manganitas de fórmula ABO_3 (A= La, Pr etc. y A= Ca, Sr, etc.) son mejor conocidas por sus propiedades magnetoresistivas colosales, estas también

muestran grandes valores de ΔS_M en comparación con otros óxidos de metales de transición [59].

La manganita de lantano es la perovskita ideal la cual está representada en la figura 2.7 donde se observa la posición de los elementos presentes, el manganeso ocupa posiciones B, el lantano ocupa posiciones A, esta configuración es la perovskita ideal la cual cambia al sustituir algunos de sus átomos por otros elementos. Estos cambios en la composición pueden afectar las propiedades físicas y químicas de la manganita de lantano.

Sin embargo, es posible sustituir algunos de los átomos de manganeso o lantano por otros elementos, lo que da lugar a variantes de la manganita de lantano con diferentes propiedades. Por ejemplo, la sustitución de manganeso por otro metal de transición puede alterar las propiedades magnéticas del material, mientras que la sustitución de lantano puede afectar las propiedades de transporte.

Estas variaciones en la composición y estructura de la manganita de lantano son objeto de investigación activa y pueden ser utilizadas para ajustar sus propiedades para aplicaciones específicas.

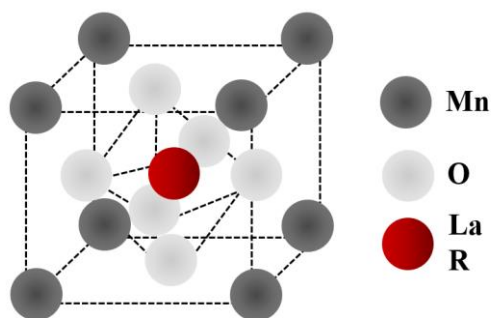


Figura 2.7. Estructura pseudo-cúbica de manganita.

En la manganita tipo perovskita, uno de los requisitos primordiales para que se pueda formar la estructura de perovskita es que el catión B pueda soportar una coordinación octaédrica y el catión A una coordinación dodecaédrica. Este requisito indispensable establece los límites inferiores para el radio de los cationes A y B que sean de (0.9\AA y 0.51\AA , respectivamente) [4]. Si $r_B < 0.51\text{\AA}$, la distancia B–O no alcanza su valor óptimo en una coordinación octaédrica y se estabiliza una estructura con una coordinación menor. En el caso de que $r_A < 0.90\text{\AA}$, este catión no puede acomodar 12 vecinos y aparece otra estructura en la que el catión A como el B presentan coordinación 6. Goldschmidt [60] determinó los límites del factor de

tolerancia de la estructura al tamaño de los cationes a través de la siguiente expresión:

ec. 1.
$$\tau = \frac{(r_A+r_0)}{\sqrt{2}(r_B+r_0)}$$

siendo t el factor de tolerancia, r_A , r_B y r_0 los radios iónicos respectivos. La estructura cúbica ideal presenta un valor de $t=1$, aunque la estructura está presente como tal dentro del intervalo $0.75 < t < 1$. Un valor del factor de tolerancia menor que 1 produce una compresión de los enlaces B-O, a la vez que los enlaces A-O se estiran. La estructura puede disminuir esa tensión a través de un giro cooperativo de los octaedros MnO₆

Un factor que define el valor del EMC en las manganitas es la correlación cuantitativa entre las distintas valencias de los iones de manganeso Mn³⁺ y Mn⁴⁺ lo que permite tener interacción de doble intercambio; entre más grande el número de esos pares, más grande la magnetización y el cambio de entropía magnética. Mientras tanto los factores experimentales muestran que los valores más grandes del EMC en las manganitas han sido observados en Mn³⁺/Mn⁴⁺ \approx 7:3 [51]. Esta correlación entre los iones de manganeso debe ser a $x=0.3$, asumiendo que cada ion de metal divalente introducido produce un ion Mn⁴⁺ [61-65]. Generalmente, el gran cambio de entropía magnética de las manganitas tipo perovskita se origina principalmente de la variación del doble intercambio de los iones Mn³⁺ y Mn⁴⁺, además el fuerte acoplamiento spin-red también juega un rol importante [66].

En estas manganitas el ángulo de enlace Mn-O-Mn es el parámetro estructural básico que controla la movilidad de los portadores de carga, por consiguiente, la disminución en el ángulo de enlace Mn-O-Mn con el dopante cambiará la concentración de los portadores de carga en el sistema, dificultando el incremento en T_c [67].

Es importante mencionar que, debido a las propiedades magnéticas de las manganitas, la temperatura de Curie y la magnetización de saturación, son fuertemente dependientes del dopante y la cantidad del dopante, por lo que estos materiales podrían ser buenos candidatos para la refrigeración magnética a varias temperaturas [68].

2.5.1. Efecto Jahn Teller

El efecto Jahn- Teller (JT), consiste en una inestabilidad intrínseca de un sistema con un estado fundamental inicialmente degenerado. Este efecto JT fue predicho por primera vez en los años 30s por H. A. Jahn y E. Teller [69], pero hasta el año

1952 se pudo evidenciar experimentalmente en sales de cobre utilizando la técnica de resonancia paramagnética electrónica (EPR) [70]. Por otro lado, el denominado teorema JT establece que la existencia de dicha degeneración propicia las distorsiones de la geometría de coordinación, la cual puede levantar la degeneración orbital y conducir una ganancia de energía electrónica. Si esto ocurre, existirá una distorsión de la geometría de coordinación cuya magnitud será función del compromiso entre la ganancia de energía electrónica y el aumento de la energía elástica asociada a la distorsión.

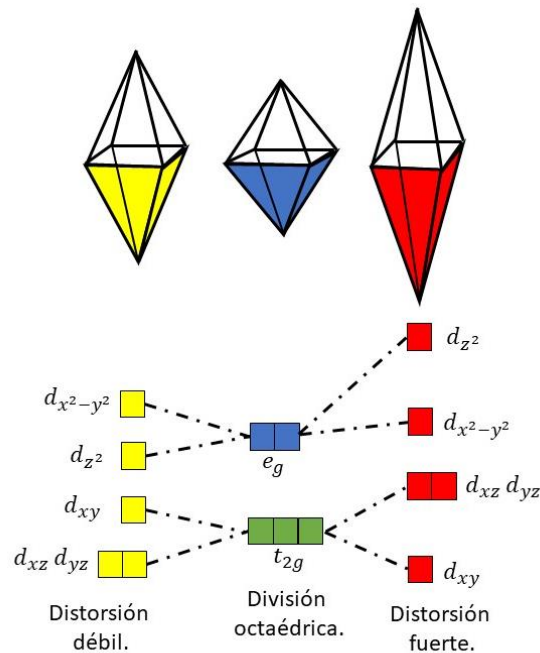


Figura 2.8. Representación esquemática del efecto Jahn Teller.

En el caso particular del $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ la sustitución parcial de Ca^{+2} por La^{+3} produce un comportamiento muy diverso, en gran parte originada en la relación de concentración y el orden espontáneo de iones Mn^{+3} / Mn^{+4} dando así origen a las interacciones de: doble intercambio, transición antiferromagnética (AFM) entre otras. Para el caso particular de $x = 0.3$ se considera que la relación de los iones Mn^{+3} / Mn^{+4} es igual [71] y la transición de fase al estado paramagnética metálica (PMM) no está acompañada por una transición metal aislante, como si ocurre en otros compuestos tales como LaSrMnO_3 (LSMO). Esta transición siempre ocurre a una temperatura dada con un ligero corrimiento dependiendo de la técnica de preparación del compuesto [72].

2.5.2. Interacciones Magnéticas de Doble Intercambio

Desde hace algunas décadas se ha estudiado a profundidad la relación que tiene el ferromagnetismo y la conductividad eléctrica en las manganitas, en donde están presentes las interacciones Mn^{3+} y Mn^{4+} , una explicación dada a este fenómeno fue realizada por Zener y fue llamado doble intercambio [73].

El modelo de doble intercambio considera la formación de clústeres de dos átomos de Mn entre los que tiene lugar una transferencia real de carga según el equilibrio $Mn^{3+}-O-Mn^{4+} \leftrightarrow Mn^{4+}-O-Mn^{3+}$. La transferencia electrónica tiene lugar simultáneamente desde el Mn^{3+} al O^{2-} central y desde el O^{2-} al Mn^{4+} . Ese proceso de transferencia de carga es lo que se conoce como doble intercambio. Por otra parte, la energía de Hund es tan fuerte que las únicas configuraciones a tener en cuenta son aquellas en que el espín de cada portador es paralelo: la frecuencia del salto electrónico entre los dos iones Mn de ese clúster es proporcional a la amplitud de la probabilidad de que los estados inicial y final tengan la máxima configuración de espín posible $S=2$. Los portadores no varían la orientación de espín durante su movimiento, de forma que pueden pasar de un ión a otro vecino sólo cuando los espines iónicos globales no están antiparalelos.

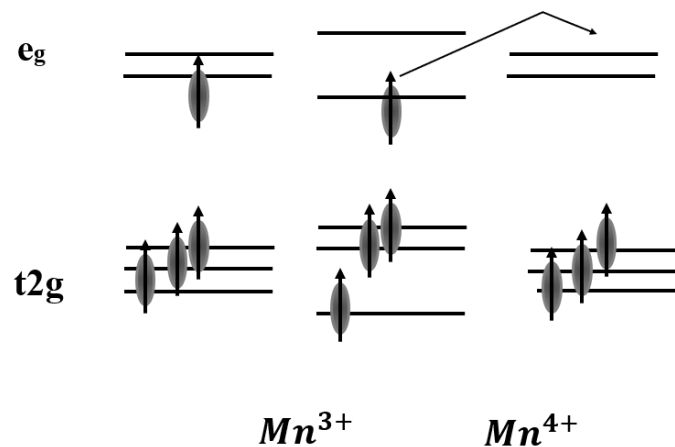


Figura 2.9. Esquema del doble intercambio y de las configuraciones electrónicas.

En el proceso de doble intercambio se requiere de la existencia de los dos estados de oxidación del Mn, es por ello que no todas las manganitas son conductoras por este mecanismo, el compuesto $LaMnO_3$ es un material aislante sin embargo cuando se dopan estas manganitas con un elemento alcalinotérreo aparecerán los estados de oxidación del Mn los cuales son Mn^{3+} y Mn^{4+} .

2.5.3. Campo Cristalino

Para describir este concepto, consideraremos un metal como por ejemplo el Mn, que contienen un número de electrones 3d y están situados en la parte central de la tabla periódica, cuya característica principal es su configuración electrónica del orbital d parcialmente lleno de electrones. Ahora, la teoría de campo cristalino considera lo que podría suceder cuando se construye un campo de ligandos (se considera a todo ión capaz de actuar como donador de electrones en una o más uniones coordinadas) [74] octaédrico alrededor de este metal.

Para ello explicamos como se forma un campo cristalino. En la fase I, el metal y los electrones se encuentran situados a una distancia infinita. En la fase II, los ligandos se sitúan a una distancia del ión metálico. Distribuyéndose en una simetría esférica. En la fase III, los ligandos se sitúan en un campo octaédrico, perdiéndose la degeneración de los orbitales 3d del ion metálico. Donde los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$, experimentarán mayores repulsiones inter electrónicas y por tanto aumentarán su energía potencial. Los orbitales d_{xy} , d_{yz} y d_{xz} se sitúan entre los ligandos, disminuyendo las repulsiones entre los electrones del metal y la de los ligandos, y por tanto disminuyen en energía, todo esto lo podemos observar en la siguiente figura.

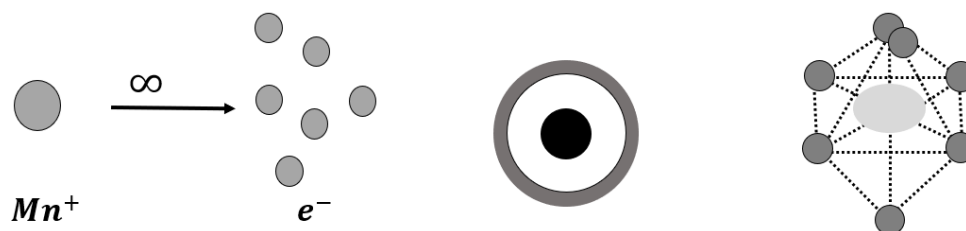


Figura 2.10. Fases de los orbitales.

La atracción electrostática entre los electrones de los ligandos y el núcleo metálico, disminuye la energía potencial del sistema estabilizando la formación de un ion central.

Cabe destacar que, dentro de la teoría de campo cristalino, es muy importante especificar lo concerniente a la energía de desdoblamiento del campo cristalino, Δ_0 , y la energía de estabilización del campo cristalino [75].

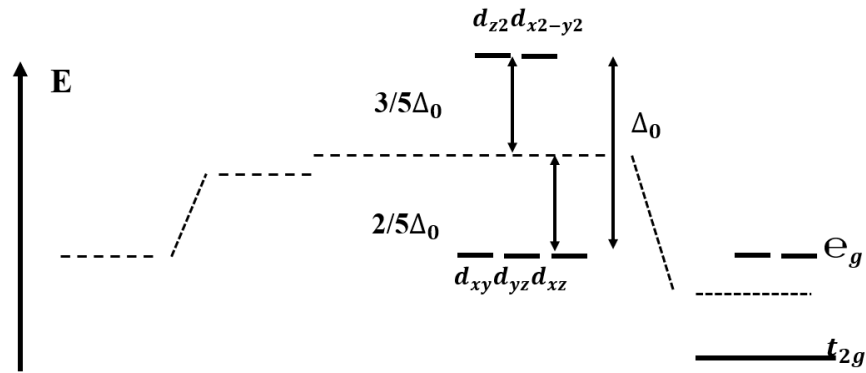


Figura 2.11. Energía de desdoblamiento del campo cristalino.

2.5.4. Fases de Laves

Las fases de Laves son fases Inter metálicas que tienen la composición AB_2 , las fases se clasifican basándose únicamente en la geometría. Las fases de Laves son el resultado del estudio de cómo se pueden combinar dos tipos diferentes de átomos de distintos tamaños.

Las fases de Laves se dividen en tres tipos de Strukturbericht: que tiene la forma de $MgCu_2$ de estructura cúbico, de la forma $MgZn_2$ que tiene una estructura hexagonal y por último del tipo $MgNi_2$ con una estructura hexagonal. Estas dos últimas son formas únicas de la estructura hexagonal, pero en general las tres comparten la misma estructura básica.

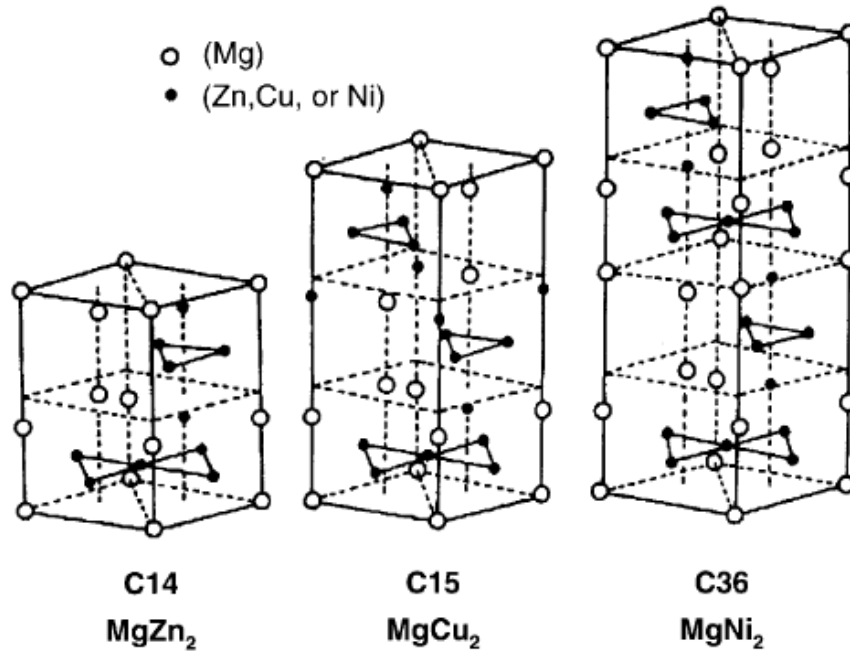


Figura 2.12. Estructuras de las fases de Laves: estructura cúbica tipo $MgCu_2$ (C15), estructura hexagonal tipo $MgZn_2$ (C14) y estructura hexagonal tipo $MgNi_2$ (C36) [76].

El arreglo de los átomos A están ordenados en forma de un diamante hexagonal, y para el arreglo de los átomos B que forman tetraedros alrededor de los átomos A para la una estructura AB_2 . Una de las principales características de las fases de laves es el de la conductividad eléctrica casi perfecta [77].

2.6 Cuantificación del Efecto Magnetocalórico (MCE)

2.6.1 Termodinámica del Efecto Magnetocalórico

Como se ha mencionado anteriormente la refrigeración magnética aprovecha el efecto magnetocalórico (EMC) para poder reemplazar los actuales sistemas de refrigeración los cuales se basan en la compresión de un gas, esto se puede sustituir por procesos de magnetización y desmagnetización de un material magnético (magnetocalórico), en los sistemas de refrigeración magnética el refrigerante (material magnetocalórico) sería un sólido magnético el cual sustituiría a los gases que se ocupan en los sistemas tradicionales, en el cual se va a emplear un fluido o sales diamagnéticas con las cuales se va a transferir la energía entre el refrigerante magnético y el depósito de enfriamiento.

Los sistemas de refrigeración aprovechan el cambio de entropía que poseen los materiales, esto debido a la variación de parámetros externos, como la presión, volumen o la magnetización-desmagnetización, con lo cual se produce un cambio de temperatura. Estos fenómenos son conocidos como efectos elastocalóricos y efectos magnetocalóricos (EMC).

En los sistemas tradicionales el calor se transfiere debido a los cambios que sufre el gas en los diferentes procesos de compresión y expansión de dicho gas. Los sistemas de refrigeración magnética emplean un principio inverso. En los sistemas de refrigeración magnética, la transferencia de calor se produce cuando el material magnetocalórico es sometido a un cambio de campo magnético aplicado sobre el material, siempre que la presión permanezca constante [78].

Cuando un material ferromagnético se expone a un campo magnético, y este material está a una temperatura cercana a su temperatura de transformación de fase magnética (temperatura de Curie), sus momentos magnéticos de los electrones desapareados de los niveles 3d (para Fe, Ni y Co) o de los niveles 4f (para los lantánidos) se alinean paralelamente a la dirección en la que se está aplicando el campo magnético. Esta alineación al tener un orden dentro del material hace que la entropía disminuya. Al momento de retirar el campo magnético, los momentos magnéticos de los electrones vuelven a tomar las posiciones originales, se pierde la alineación y con ello la entropía aumenta.

Al someter a un material ferromagnético a campo magnético de magnetización y desmagnetización, y temperatura cercana a su temperatura de transformación magnética, esto favorece que el material pueda tener una transición reversible debido a los continuos cambios en el orden magnético. El EMC se puede encontrar de dos formas. La primera es cuando se tiene un cambio en el campo magnético dentro de un proceso adiabático esto nos da como resultado un cambio de temperatura isoentrópico, el segundo caso es cuando el proceso no es adiabático, esto resulta en un cambio de entropía isotérmico.

En la figura 2.13 se pueden observar que para los materiales magnetocalóricos existen dos tipos de EMC, el efecto magnetocalórico convencional y el EMC gigante.

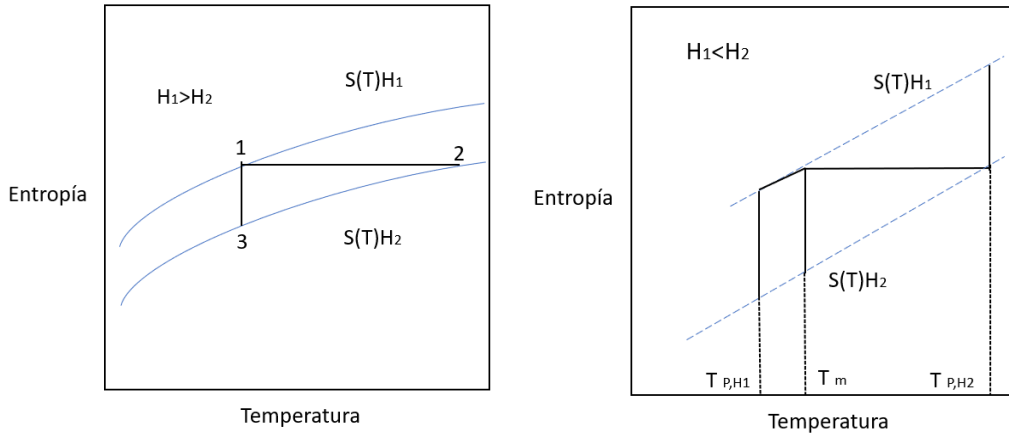


Figura 2.13. A) Representa el EMC en transformaciones de fase de segundo orden, con curvas isomagnéticas de la entropía en función de la temperatura, B) Representa el EMC en transformaciones de fase de primer orden, con curvas isomagnéticas de la entropía en función de la temperatura.

El EMC convencional se obtiene al aplicar un campo magnético externo en un proceso adiabático, esto hace que disminuya la entropía magnética del material. Por otro lado, durante el proceso adiabático aumenta la entropía de red, la cual está asociada a la distribución espacial de los átomos en la red cristalina, todo esto para mantener la entropía del sistema constante. El aumento de la entropía de red aumenta la temperatura del material (proceso 1-2 de la figura 2.13 A).

Cuando el material magnético intercambia calor con el exterior u algún medio externo, la temperatura permanece constante mientras la entropía cambia (proceso 1-3 de la figura 2.13 A).

Una de las principales características de las transformaciones de primer orden es la discontinuidad en la entropía (Figura 2.13 B). En cada curva isotérmica de la entropía en función de la temperatura, existe una temperatura a la cual se produce un cambio abrupto en la entropía. Al tener esta discontinuidad con el cambio en la magnitud de la intensidad del campo magnético produce un mayor cambio de entropía magnética que el observado en las de segundo orden.

El cambio de entropía magnética para las transformaciones magnéticas de primer orden durante la magnetización y desmagnetización se calculan con las ecuaciones 2 y 3 respectivamente

En ellas, se tiene la siguiente nomenclatura.

Intensidad del campo magnético H_i

Temperatura de transformación magnética de primer orden T_{P,H_i}

Entalpía de transformación ΔE_{H_i}

La magnitud en la discontinuidad de la entropía es igual a la relación entre la entalpía y la temperatura de transformación magnética de primer orden, T_1 es la temperatura de referencia para un nivel de entropía cero $C^l(T)$ y $C^h(T)$ son respectivamente las capacidades caloríficas antes y después de la temperatura de transformación de primer orden [79].

En las transiciones de fases de segundo orden la entalpía de transformación es nula por lo tanto no existe diferencia entre el comportamiento de la capacidad calorífica, antes y después de la transición, esto se debe a que no se presentan transformaciones magnéticas que involucren cambios en la estructura cristalina, como ocurre en las transformaciones de primer orden.

$$\text{ec. 2. } S_M(T)_{P,\Delta H} = \left(\frac{\Delta E_{H_2}}{T_{P,H_2}} - \frac{\Delta E_{H_1}}{T_{P,H_1}} \right) + \int_{T_1}^{T_{P,H_1}} \left(\frac{[C^l(T)_{H_2} - C^l(T)_{H_1}]_p}{T} \right) dt + \int_{T_{P,H_2}}^{T_{P,H_1}} \left(\frac{[C^l(T)_{H_2} - C^h(T)_{H_1}]_p}{T} \right) dt + \int_{T_{P,H_2}}^T \left(\frac{[C^h(T)_{H_2} - C^h(T)_{H_1}]_p}{T} \right) dt$$

$$\text{ec. 3. } \Delta S_M(T)_{P,\Delta H} = \left(\frac{\Delta E_{H_1}}{T_{P,H_1}} - \frac{\Delta E_{H_2}}{T_{P,H_2}} \right) + \int_{T_1}^{T_{P,H_1}} \left(\frac{[C^l(T)_{H_1} - C^l(T)_{H_2}]_p}{T} \right) dt + \int_{T_{P,H_2}}^{T_{P,H_1}} \left(\frac{[C^l(T)_{H_1} - C^h(T)_{H_2}]_p}{T} \right) dt + \int_{T_{P,H_2}}^T \left(\frac{[C^h(T)_{H_1} - C^h(T)_{H_2}]_p}{T} \right) dt$$

2.6.2 Principios Termodinámicos

Dentro de los sistemas de refrigeración magnética, se aprovechan el cambio en la entropía de un material magnetocalórico, esto debido al cambio de la intensidad magnética. La entropía del material depende de la temperatura y la intensidad magnética. Por lo tanto, el diferencial total de la entropía se puede calcular con la ecuación 3.

$$\text{ec. 4. } dS(T, H) = \left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial H} \right)_T dH$$

Esta ecuación se obtiene a partir de la segunda ley de la termodinámica y deduciendo las ecuaciones de Maxwell asociadas a la entalpía y la energía libre de

Gibbs. Durante los procesos de magnetización y desmagnetización del material magnetocalórico los procesos se consideran reversibles y con ello el cambio en el volumen del material magnetocalórico se considera nulo.

Esto se puede considerar siempre y cuando la histéresis durante el cambio de orden magnético sea despreciable, como ejemplo de esto tenemos al gadolinio. El cambio de energía interna, la entalpía y la energía libre de Gibbs se pueden expresar, en las ecuaciones 4, 5 y 6 [80]. Es importante decir que tanto la entalpía como la intensidad magnética tienen el mismo símbolo (H), y que para evitar confusión la entalpía será representada como H^* , y la intensidad magnética se representa con H.

ec. 5.
$$dU(S, M) = TdS + \mu_0VHdM$$

ec. 6.
$$H^*(S, H) = U + \mu_0VHM$$

ec. 7.
$$G(T, H) = U - TS - \mu_0VHM$$

Los diferenciales de la entalpía y la energía libre de Gibbs se calculan empleando el diferencial de la energía interna [81].

ec. 8.
$$dH^*(S, H) = TdS - \mu_0VMdH$$

ec. 9.
$$dG(T, H) = -SdT - \mu_0VHdH$$

La energía libre de Gibbs depende de la temperatura y la intensidad del campo magnético. Por lo tanto, su diferencial total se calcula con la ecuación 9.

ec. 10.
$$dG(T, H) = \left(\frac{\partial G(T, H)}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial G(T, H)}{\partial H}\right)_T dH$$

Al considerar la energía libre de Gibbs como una función continua, sus derivadas parciales mixtas son iguales y se obtiene la ecuación de Maxwell que relaciona la entropía con la magnetización (ecuación 13).

ec. 11.
$$\left(\frac{\partial G(T, H)}{\partial T}\right)_H = -S$$

ec. 12.
$$\left(\frac{\partial G(T, H)}{\partial H}\right)_T = \mu_0VMdH$$

ec. 13.
$$\left[\frac{\partial S(T, H)}{\partial H}\right]_T = \left[\frac{\partial(\mu_0VM)}{\partial T}\right]_H$$

Al aplicar la segunda ley de la termodinámica para procesos reversibles y reemplazando la ecuación anterior, en el diferencial total de la entropía (ecuación 2), se obtiene:

ec. 14.
$$dS(T, H) = \frac{c(T, H)}{T} dT + \left(\frac{\partial(\mu_0 VM(T, H))}{\partial T} \right)_H dH$$

La ecuación 14 permite hallar el cambio de entropía isotérmico. Sin embargo, esta ecuación no nos permite calcular el cambio de temperatura adiabático de forma explícita. Para este caso en particular el cálculo se obtiene teniendo en cuenta que la entropía total del material equivale a la suma de las entropías magnética, electrónica y de estructura [82].

Cuando el proceso no es adiabático el cambio en la entropía total es igual al cambio en la entropía magnética. Cuando el proceso es adiabático, la entropía total permanece constante.

ec. 15.
$$S(T)_{HL,P} = [S(T \pm \Delta T_{ad}(T)_{\Delta H})_{HF,P}]$$

Por lo tanto, el cambio en la entropía magnética induce a un cambio en las entropías de la red cristalina y la red electrónica, de igual magnitud, pero sentido opuesto. El cambio de entropía magnética se puede calcular con las ecuaciones 16 y 17.

ec. 16.
$$\Delta S_M(T)_{P,\Delta H} = [S_M(T)_{HF} - S_M(T)_{HL}]_P$$

ec. 17.
$$\Delta S_M(T)_{P,\Delta H} = \int_{T_1}^T \left(\frac{[c(T)_{HF} - c(T)_{HL}]_P}{T} \right) dT$$

De la segunda ley de la termodinámica, considerando la capacidad calorífica en función de la temperatura y el campo magnético como una función continua, se reemplaza la ecuación 17 en 15, obteniendo así las ecuaciones para el cambio de temperatura adiabático durante la desmagnetización y magnetización [Hoyos, 2004].

ec. 18.
$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H, P=-T} \left\{ \exp \left[-\frac{\Delta S_M(T)_{\Delta H, P}}{c(T_0)_{H1, P}} \right] - 1 \right\}$$

ec. 19.
$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H, P=T} \left\{ \exp \left[-\frac{\Delta S_M(T)_{\Delta H, P}}{c(T_0)_{H2, P}} \right] - 1 \right\}$$

Para un proceso isotérmico e isobárico después de integrar, se obtiene:

ec. 20.
$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_{H_1}^{H_F} dS_M(T, H)_T = \int_{H_1}^{H_F} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH$$

La ecuación 20 indica que el cambio en la entropía magnética es proporcional a la derivada de la magnetización con respecto a la temperatura a campo constante y al cambio en el campo magnético.

El uso de esta ecuación es equivalente a calcular el área entre las isotermas magnéticas a temperaturas cercanas.

ec. 21.
$$\left(\frac{\partial S(T,H)}{\partial T}\right)_H = \left(\frac{C(T,H)}{T}\right)_H$$

Combinando las ecuaciones 17 y 20 que se describe a continuación se tiene como resultado la siguiente ecuación:

ec. 22.
$$TdS = T \left(\frac{\partial S(T,H)}{\partial T}\right)_H dT + T \left(\frac{\partial S(T,H)}{\partial H}\right)_T dH$$

Para demostrar que la temperatura infinitesimal adiabática ($T dS=0$) crece para el proceso adiabático-isobárico es reversible, tenemos:

ec. 23.
$$dT(T, H) = -\left(\frac{T}{C(T,H)}\right)_H = \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H dH$$

Donde $C(T, H)$ es la capacidad calorífica dependiente de la temperatura y campo magnético a presión constante. Por lo que el aumento en la temperatura adiabática es directamente proporcional a la temperatura absoluta, a la derivada de la magnetización con respecto a la temperatura a campo constante y al cambio en el campo magnético y es inversamente proporcional a la capacidad calorífica. $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ se obtiene integrando la ecuación 22.

ec. 24.
$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = \int_{H_1}^{H_F} dT(T, H) = - \int_{H_1}^{H_F} \left(\frac{T}{C(T,H)}\right)_H \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H dH$$

Tanto $\Delta S_M(T)_H$ y $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ dependen de la temperatura y ΔH , son funciones de la temperatura para un cambio de campo aplicado, el comportamiento de alguna de las dos características del efecto magnetocalórico depende del material y no pueden ser fácilmente previstas desde los principios básicos por lo que deben ser medidas experimentalmente [83].

Capítulo III. Fundamentos de Tesis

3.1 Justificación

Numerosos estudios demuestran que; la sustitución catiónica, el contenido de oxígeno (vacancias) y el método de síntesis generan modificaciones en la estructura cristalina de las manganitas de lantano, produciendo efectos notables en sus propiedades, siendo de interés especial para este trabajo de tesis los efectos sobre su comportamiento magnetocalórico.

La síntesis de manganitas puede presentar transformaciones de segundo orden, desde la estructura ortorrómbica ordenada (O'), pasando a la ortorrómbica desordenada (O) llegando a las romboédricas, las cuales poseen una mayor entropía magnética que aquellos materiales que tienen transformaciones de primer orden, en la cual la variación de entropía es consecuencia del cambio de ordenamiento magnético de segundo orden.

Adicionalmente, las manganitas sintetizadas, deben poseer una temperatura de Curie alrededor de la temperatura ambiente, para que su aplicabilidad quede dentro de los sistemas de refrigeración domésticos o comerciales.

Como se puede inferir, es de suma importancia la elección de un material que permita amplias modificaciones químicas y estructurales, y tomando en cuenta los argumentos, así como los antecedentes previamente descritos, se seleccionó a la manganita de lantano LaMnO_3 , la cual presenta grandes oportunidades de poder dopar con diferentes materiales alcalinotérreos y tierras raras para modular sus propiedades y la posible mejora del efecto magnetocalórico.

Teniendo como partida la manganita de lantano LMO_3 , se llevarán a cabo procesos para modular sus propiedades magnetocalóricas, y promover una mejora de sus propiedades, cabe mencionar que la manganita de lantano tiene temperatura de Curie por debajo de 20°C , mediante dopaje con diferentes elementos en especial con Ca, se pretende subir esta temperatura de trabajo lo más cercano a temperatura ambiente, al mismo tiempo incrementar su variación de entropía (ΔS_M) ya que en trabajos previos y en la literatura se ha demostrado que para la composición $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ se obtienen los mejores resultados de propiedades magnetocalóricas, debido a una máxima interacción de doble intercambio entre Mn^{3+} -O- Mn^{4+} por la sustitución catiónica y el efecto Jahn-Teller.

Al tener un material con buenas propiedades magnetocalóricas, con temperatura de Curie por debajo de temperatura ambiente, se puede incrementar la temperatura

mediante dopaje de la manganita $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ con elementos de tierras raras en este caso Gd y Nd para sustituir posiciones de La, con ello se pretende mejorar el ΔS_M a temperatura ambiente, el tamaño del radio iónico, diferencia en magnetón de Bohr y nivel de sustitución con tierras raras aumenta considerablemente el ΔS_M y T_c .

Por otro lado, respecto al método de síntesis, las manganitas se sintetizarán mediante molienda de alta energía, esto con la intención de generar defectos en la estructura cristalina y con ello mejorar las propiedades de la manganita, ya que en trabajos anteriores se ha demostrado que con esta técnica se mejora el efecto magnetocalórico de las manganitas.

3.2 Planteamiento del Problema

Los sistemas de refrigeración convencionales, a base de compresión-expansión de gases son contaminantes e ineficientes. Como una alternativa se tiene la refrigeración magnética la cual ha demostrado ser capaz de mejorar la eficiencia de los procesos de refrigeración que se utilizan actualmente, requiriendo menos energía para su funcionamiento, tanto a nivel doméstico como a nivel industrial. Adicionalmente, se pueden fabricar sistemas de refrigeración más compactos y menos ruidosos.

Por otro lado, al sustituir los gases refrigerantes, los cuales son contaminantes, se puede disminuir el impacto ambiental y contribuir a la reducción del calentamiento global.

El principal problema del desarrollo de la refrigeración magnética reside en la selección de los materiales que presentan el efecto magnetocalórico, EMC, los materiales que actualmente tiene las mejores prestaciones son aleaciones a base de gadolinio y tierras raras, las cuales presentan baja disponibilidad y en consecuencia tienen costo elevado, por otro lado, su procesamiento es más delicado y tienen problemas de degradación por su fácil oxidación, como alternativa de materiales magnetocalóricos se cuenta con materiales cerámicos magnéticos, ya que ofrecen la posibilidad de modular su rango de temperaturas, alrededor de la temperatura ambiente, mediante el dopaje y el método de síntesis, además de presentar buena eficiencia.

Teniendo en cuenta todas las necesidades de los nuevos materiales, se deben enfocar los esfuerzos de investigación sobre materiales que tengan buenas características como: fáciles de procesar, poco reactivos con el medio ambiente o

sus componentes, alta estabilidad química, elevada resistividad eléctrica, para evitar su calentamiento por la generación de corrientes de Eddy, que presente efecto magnetocalórico alrededor de temperatura ambiente, y preferentemente que su EMC se produzca en un amplio rango de temperatura, para un mayor campo de aplicación.

Teniendo bien definidas las características que se requieren en un buen material magnetocalórico, las manganitas tipo perovskita se pueden comparar con las aleaciones a base gadolinio, con las aleaciones con fases de Laves y con otros materiales magneto-calóricos, y se puede argumentar a su favor que son más fáciles de sintetizar, al contrario de las aleaciones que necesitan de mucha energía para poder realizar la aleación, las manganitas al ser fáciles de procesar conllevan un menor costo, además de que este tipo de materiales tienen una alta estabilidad química en atmósfera oxidante, presentan una alta resistividad eléctrica, esto ayuda a que tengan menos pérdidas por calentamiento provocado por las corrientes de Eddy.

En este tipo de manganitas, mediante el dopaje, se puede modular la temperatura de operación, es decir incrementar o disminuir la temperatura de Curie hasta la temperatura de operación, esto las hacen más flexibles al poder trabajar en un amplio rango de temperaturas, desde 100 hasta 400 K, en función de la aplicación.

Complementando la justificación anterior y teniendo trabajos previos, se ha demostrado que mediante molienda de alta energía se obtuvieron mejores resultados que con otras técnicas de síntesis, es por ello que se pretende ampliar ese estudio al tener manganitas con base en lantano y dopar estas manganitas con otros elementos estudiados, y así corroborar que mediante esta técnica de síntesis efectivamente se mejoran las propiedades magnetocalóricas de las manganitas.

3.3 Hipótesis

La cantidad y el tipo de dopaje (Gd,Nd) utilizado en el sistema de la manganita $\text{La}_{0.7-x}\text{R}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ y sintetizados mediante molienda de alta energía se pueden usar para ajustar la temperatura de Curie alrededor de temperatura ambiente y generará transiciones de fase.

3.4 Objetivos

3.4.1 Objetivo General

Obtener manganitas de lantano dopadas, con elementos alcalinotérreos y tierras raras, mediante molienda de alta energía, para obtener un efecto magnetocalórico eficiente alrededor de la temperatura ambiente.

3.4.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar y caracterizar una manganita del tipo $\text{La}_{0.7-x}\text{R}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico de recocido.
- Obtener una manganita de lantano ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$) la cual se dopará con distintas concentraciones de Neodimio y Gadolinio, entre 0 a 0.2, para obtener $\text{La}_{0.7-x}\text{R}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$.
- Analizar el comportamiento magnetocalórico de las manganitas de lantano co-dopadas que muestren las mejores propiedades para su posible aplicación como material magnetocalórico en sistemas de refrigeración alrededor de la temperatura ambiente.

Capítulo IV. Desarrollo Experimental

En este apartado se describe el desarrollo experimental que se llevó en el transcurso de esta tesis para alcanzar cada uno de los objetivos planteados, los cuales se engloban en el objetivo general el cual es obtener un material magnetocalórico, con buenas propiedades magnetocalóricas.

4.1 Diseño Experimental

Para la obtención de polvos magnetocalóricos sin que se produzca interacción química y evaluar el efecto de la composición química de las mezclas sobre las propiedades magnetocalóricas, es necesario llevar a cabo la síntesis y caracterización. La metodología general que se utilizará en el desarrollo experimental se presenta en la figura 4.1.

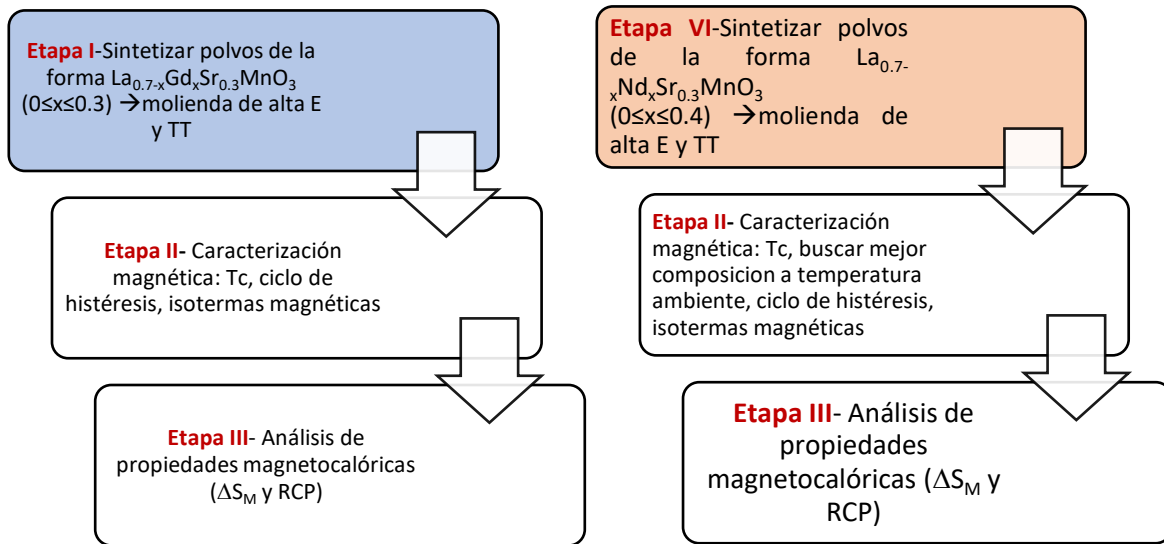


Figura 4.1. Diagrama del desarrollo experimental.

La metodología experimental se dividió en seis etapas en las cuales se sintetizaron dos compuestos.

En la primera etapa se sintetizaron polvos de la forma $\text{La}_{0.7-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$), se analizó la composición química y la estructura cristalina, para confirmar que las fases sintetizadas correspondieran a los óxidos propuestos.

Durante la segunda etapa, los polvos se sometieron a caracterización magnética, donde se realizaron ciclos de histéresis para determinar temperaturas de Curie (T_c), al igual que sus isothermas magnéticas que servirán para determinar el EMC.

En la tercera etapa, con los datos estudiados en la etapa II, se analizaron las propiedades magnetocalóricas de todas las composiciones, se estudiaron todos los datos obtenidos y se determinaron cuáles son las mejores composiciones, para su posible uso como material magnetocalórico.

La cuarta etapa se sintetizó el sistema $\text{La}_{0.7-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) mediante polvos de óxidos metálicos, se analizó la composición química y estructura cristalina, para confirmar la formación de la fase de interés.

La quinta etapa, consistió en la caracterización magnética de los polvos precursores, en la cual se sometieron a ciclos de histéresis, barridos de temperatura vs magnetización para poder determinar temperaturas de Curie (T_c), al igual isothermas magnéticas teniendo una variación de 2°C entre medición.

En la última etapa, se analizaron las propiedades magnetocalóricas de todas las composiciones, con los resultados obtenidos se determinó que la manganita que presentaba mejores resultados cercanos a temperatura ambiente (300K) era la muestra $x=0.35$ por ende se descartaron el resto de composiciones, lo que se desea es tener materiales que funcionen a temperaturas cercanas al ambiente.

Las técnicas de síntesis, procesamiento y caracterización a utilizar, dependen en gran medida del tipo de material que se requiere obtener, de las propiedades que se requieren evaluar. El método de síntesis, utilizado es la molienda de alta energía, asistida con tratamiento térmico de 1100°C por dos horas.

En lo que hace referencia a la caracterización, la técnica de difracción de rayos X en conjunto con el método de refinamiento Rietveld permiten identificar, calcular el tipo y cantidad de fases presentes en la muestra, con los datos obtenidos es posible evaluar los cambios o transformaciones que sufrió el material, durante las distintas etapas del proceso de síntesis. La magnetometría de muestra vibrante permite medir propiedades magnéticas de un elemento, evaluar diferentes tipos de acoplamiento magnético o eléctrico de la muestra analizada.

Para llevar a cabo el desarrollo experimental, se utilizó una serie de reactivos e instrumentos, los cuales se describen detalladamente a continuación.

4.2 Materiales y Reactivos

Para la síntesis de polvos de manganitas, del sistema $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{R}_x\text{MnO}_3$, $\text{R} = \text{Gd}^{3+}$ - Nd^{3+} se utilizaron reactivos (precursores) los cuales se muestran en la Tabla 1, en la cual se especifican las propiedades más relevantes. Como se puede observar, se utilizaron óxidos que aportan solamente los elementos que conforman el material final, con lo cual se evitó la necesidad de purificar o eliminar, elementos o compuestos indeseados, disminuyendo el costo del proceso.

Tabla 1. Óxidos precursores de partida

Reactivo	Pureza %	Peso molecular (g/mol)	Marca
Óxido de estroncio (SrO)	99.90	103.62	Sigma-Aldrich
Óxido de Gadolinio (Gd_2O_3)	99.99	362.47	Sigma-Aldrich
Óxido de Neodimio (Nd_2O_3)	99.99	167.96	Sigma-Aldrich
Óxido de Manganeso (Mn_2O_3)	99.00	157.87	Sigma-Aldrich
Óxido de Lantano (La_2O_3)	99.99	325.81	Sigma-Aldrich

4.3 Equipos

Se enlistan en la Tabla 2 los equipos que se utilizaron en la síntesis y caracterización de los compuestos, en la cual se relacionan las características a determinar con el equipo necesario para su determinación.

A continuación, se hace una breve descripción de cada uno de los equipos utilizados y su función.

Tabla 2. Equipos Utilizados

	Equipos de síntesis y caracterización.
1	Molino de alta energía mixer/mill 8000D, Spex Sample Prep
2	Horno eléctrico de mufla tubular, Lindberg/Blue
3	Difractómetro de Rayos X, Inel Equinox
4	Magnetómetro de muestra vibrante, Micro Sense EV7.

4.3.1 Equipos de Síntesis

Se provee una descripción de los equipos que se utilizados en el transcurso de esta investigación.

4.3.1.1. Molino de Alta Energía

El molino de alta energía es una herramienta utilizada en diversos campos de la ciencia y la industria para realizar moliendas finas y activaciones superficiales. Su principio de funcionamiento se basa en la generación de movimientos cíclicos y en la transferencia de energía cinética a través de medios de molienda y reactivos.

El molino de alta energía está compuesto por un motor eléctrico que suministra la energía necesaria para generar los movimientos cíclicos. Estos movimientos se transmiten a través de componentes mecánicos, como engranajes y ejes, que hacen que los viales que contienen las bolas y los reactivos se agiten vigorosamente. Los viales se colocan en prensas móviles que permiten el movimiento circular de los mismos. Durante la molienda, los viales se agitan en un patrón de trayectoria en forma de ocho o símbolo de infinito, lo que asegura una distribución uniforme de las bolas y los reactivos dentro del vial.

El tiempo de molienda es regulado por un dispositivo de control, que permite establecer el tiempo específico necesario para lograr la molienda deseada. Este tiempo puede variar según las características del material a moler y los objetivos de la molienda.

En el estado sólido se pueden realizar ciertas reacciones y transformaciones con la energía que ofrece este tipo de molienda. Como otro método para acelerar la reacción de estado sólido y activar las partículas precursoras en la superficie, se puede usar la molienda de alta energía para bajar la temperatura y/o acortar el

tiempo de difusión. El modelo de molino empleado es el mixer/mill 8000D, marca Spex Sample Prep el cual se observa en la figura 4.2.



Figura 4.2. Molino de alta energía, SPEX 8000D Mixer/Mill.

4.3.1.2. Horno Eléctrico de Mufla Tubular

El horno tubular eléctrico de mufla es una herramienta comúnmente utilizada en laboratorios para llevar a cabo tratamientos térmicos, purificación y síntesis de materiales. Está compuesto por una cavidad o tubo de forma cilíndrica hecho de material refractario, un controlador electrónico de temperatura y un sistema de calentamiento que consta de resistencias eléctricas en forma de bobinas encapsuladas en una matriz termoaislante. Este tipo de horno permite realizar tratamientos térmicos en una atmósfera controlada, en este caso una atmósfera oxidante de aire. Esto significa que se puede controlar la cantidad de oxígeno presente en el horno durante el proceso de calentamiento.

En el caso específico mencionado, el horno tubular de mufla se utilizó para llevar a cabo un tratamiento térmico en muestras con el objetivo de obtener la fase granate a partir de polvos molidos. El horno utilizado fue un modelo de tres zonas de la marca Lindberg/Blue el cual se presenta en la figura 4.3.

Este tipo de horno ofrece la ventaja de proporcionar una temperatura uniforme en todo el tubo, lo que permite un calentamiento homogéneo de las muestras. Además, el controlador electrónico de temperatura garantiza que se mantenga una temperatura constante y precisa durante todo el proceso.



Figura 4.3. Horno tubular de tres zonas Lindberg/Blue.

4.3.3. Equipos de Caracterización

La caracterización es un paso de vital importancia en los trabajos de investigación ya que es posible identificar la composición de los materiales sintetizados, además de permitir caracterizar las propiedades físicas. De esta forma es posible confirmar si las hipótesis que se plantearon fueron acertadas.

4.3.3.1. Difractómetro de Rayos X

El difractómetro de rayos X es un aparato utilizado para identificar muestras cristalinas, cuyo fundamento teórico es la ley de difracción de Bragg.

El principio de funcionamiento básico consta de las siguientes etapas: una muestra en polvo montada en un plato portamuestras es irradiada por un haz monocromático de rayos X, posteriormente un sensor registra los haces de rayos X difractados por la muestra y sus ángulos de difracción, una vez registrados los picos de difracción es posible identificar los planos responsables de la difracción y con ello es posible determinar la estructura cristalina y la composición química de la muestra [84].

El difractómetro utilizado es un Bruker D8 Advance, el cual se apoya en modernos programas computacionales de búsqueda e identificación de elementos y/o compuestos mediante la base de Datos Internacional JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). El difractómetro Bruker D8 Advance se muestra en la figura 4.4 y el cual consta de:

- Configuración θ/θ .
- Óptica Bragg-Brentano con rendijas fijas.
- Filtro de Ni.
- Detector sensible a la posición LynxEye SSD160-2.
- Tubo de rayos X de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$).
- Paso angular 0.2° cada 3min.
- Salida digital de datos.



Figura 4.4. *Diffractómetro Inel Equinox.*

4.3.2.3. Magnetómetro de Muestra Vibrante

El magnetómetro de muestra vibrante (VSM) es un equipo que permite medir y cuantificar las propiedades magnéticas de los materiales con una alta sensibilidad.

El principio del funcionamiento de un VSM es medir la fuerza electromotriz inducida en una muestra cualquiera cuando está vibrando a una frecuencia constante, bajo la presencia de un campo magnético estático y uniforme, H , creado entre los polos de un electroimán. Cuando la muestra vibra con un movimiento sinusoidal se induce una señal eléctrica sinusoidal en el interior de la bobina de detección, que presentará la misma frecuencia de vibración y su amplitud será proporcional al momento magnético [85]. Para el presente trabajo se empleó el magnetómetro de muestra vibrante marca Micro Sense, modelo EV7 el cual se muestra en la figura 4.5.



Figura 4.5. *Magnetómetro de muestra vibrante (VSM).*

4.4 Ensayos

Los ensayos de las manganitas se llevaron a cabo, mediante cálculos estequiométricos los cuales fueron de gran importancia, para poder preparar 5g de polvo, estos datos fueron necesarios para poder hacer el pesaje de los óxidos precursores de partida y tener un peso adecuado de cada uno.

El siguiente paso se realizó mediante una molienda de alta energía durante cinco horas dando descansos de treinta minutos entre molienda, para evitar el sobrecalentamiento del sistema y del molino, esto para darle energía a los precursores y pudiesen formar la fase deseada de manganita de las formas LSGM y LSM.

La molienda de alta energía nos proporcionó polvos químicamente activos los cuales necesitan energía extra para formar la fase de interés y es por ello que se les proporciono esta energía mediante, un tratamiento térmico a 1100 °C, durante tres horas, con ello nos cercioramos que tuvieran la energía necesaria para formar las fases de interés.

Obtenidos los materiales sintetizados y con tratamiento térmico, se procedió a realizar difracción de rayos X para observar las fases de interés formadas, con ayuda de un refinamiento Rietvel, el cual nos ayudó a cuantificar las fases.

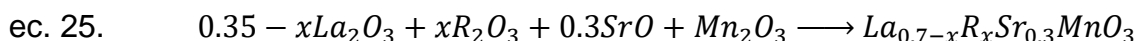
Los resultados de difracción de rayos X nos dieron certeza de la obtención de fases de manganita, posterior a ello se realizaron magnetometrías de muestra vibrante, con el propósito de determinar los ciclos de histéresis y con ello se observó su comportamiento magnético, temperaturas de Curie y barridos de isothermas.

Teniendo los datos magnéticos, se realizaron pruebas magnetocalóricas, las cuales se graficaron mediante ecuaciones de Maxwell, con esto se pudo calcular el cambio de entropía del material, mediante las gráficas se observó el comportamiento magnetocalórico de las muestras, su transición de fase con ayuda de ecuaciones de Arrott.

4.4.1 Cálculos Estequiométricos

Para la obtención de polvos magnetocalóricos se utilizaron mezclas estequiométricas de Mn_2O_3 , SrO , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 , La_2O_3 para obtener 5g de cada muestra.

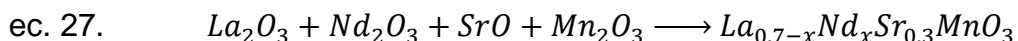
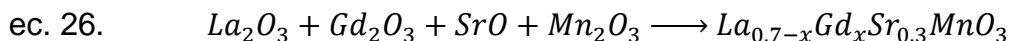
El peso de los óxidos precursores se determinó a través de las relaciones estequiométricas de óxidos metálicos para obtener el óxido, de acuerdo a la siguiente reacción:



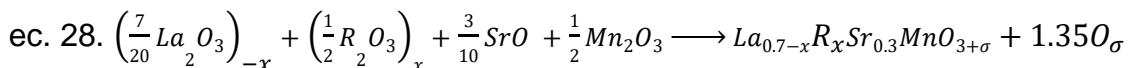
Los polvos precursores se introdujeron en dos viales de acero endurecido con un volumen de 50 cm^3 , junto con balines de acero de diferentes diámetros, de tal forma que la relación bola/polvo fue de 10:1, la cual se ha demostrado muy eficiente para síntesis de cerámicos avanzados. Las mezclas se sometieron a 5 horas de molienda en 4 intervalos con la finalidad de evitar un calentamiento excesivo del sistema.

Teniendo la reacción que se muestra en la ecuación 25, se procede a realizar los cálculos estequiométricos que ayudaron para obtener 5g de cada manganita.

Se realizan los cálculos para la primera reacción de la manganita LSMO:

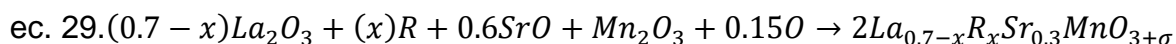


Se iguala estequiometricamente:



Para la obtención de polvos magnetocalóricos se utilizaron mezclas estequiométricas de Mn_2O_3 , Gd_2O_3 , Nd_2O_3 , SrO , y La_2O_3 para obtener 5g de cada muestra.

El peso de los óxidos precursores se determinó a través de las relaciones estequiométricas de óxidos metálicos para obtener el óxido, de acuerdo a la siguiente ecuación:



Para el cálculo del peso de los polvos y poder obtener 5g de polvo de cada manganita se puede calcular el peso de cada reactivo de la siguiente forma.

Para sistema LNSMO.

$$\text{ec. 30.} \quad 5g \text{ de LNSMO} * \frac{1 \text{ mol LNSMO}}{g \text{ de LNSMO}} * \frac{1-x \text{ mol La}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol LNSMO}} * \frac{325.81 \text{ g La}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol La}_2\text{O}_3} = g \text{ de La}_2\text{O}_3$$

$$\text{ec. 31.} \quad 5g \text{ de LNSMO} * \frac{1 \text{ mol LNSMO}}{g \text{ de LNSMO}} * \frac{x \text{ mol Nd}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol LNSMO}} * \frac{336.45 \text{ g Nd}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Nd}_2\text{O}_3} = g \text{ de Nd}_2\text{O}_3$$

$$\text{ec. 32.} \quad 5g \text{ de LNSMO} * \frac{1 \text{ mol LNSMO}}{g \text{ de LNSMO}} * \frac{0.3 \text{ mol SrO}}{1 \text{ mol LNSMO}} * \frac{103.62 \text{ g SrO}}{1 \text{ mol SrO}} = g \text{ de SrO}$$

$$\text{ec. 33.} \quad 5g \text{ de LNSMO} * \frac{1 \text{ mol LNSMO}}{g \text{ de LNSMO}} * \frac{1 \text{ mol Mn}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol LNSMO}} * \frac{157.87 \text{ g Mn}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Mn}_2\text{O}_3} = g \text{ de Mn}_2\text{O}_3$$

Para sistema LGSMO.

$$\text{ec. 34.} \quad 5g \text{ de LGSMO} * \frac{1 \text{ mol LGSMO}}{g \text{ de LGSMO}} * \frac{1-x \text{ mol La}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol LGSMO}} * \frac{325.81 \text{ g La}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol La}_2\text{O}_3} = g \text{ de La}_2\text{O}_3$$

$$\text{ec. 35.} \quad 5g \text{ de LGSMO} * \frac{1 \text{ mol LGSMO}}{g \text{ de LGSMO}} * \frac{x \text{ mol Gd}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol LGSMO}} * \frac{362.47 \text{ g Gd}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Gd}_2\text{O}_3} = g \text{ de Gd}_2\text{O}_3$$

$$\text{ec. 36.} \quad 5g \text{ de LGSMO} * \frac{1 \text{ mol LGSMO}}{g \text{ de LGSMO}} * \frac{0.3 \text{ mol SrO}}{1 \text{ mol LGSMO}} * \frac{103.62 \text{ g SrO}}{1 \text{ mol SrO}} = g \text{ de SrO}$$

$$\text{ec. 37.} \quad 5g \text{ de LGSMO} * \frac{1 \text{ mol LGSMO}}{g \text{ de LGSMO}} * \frac{1 \text{ mol Mn}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol LGSMO}} * \frac{157.87 \text{ g Mn}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Mn}_2\text{O}_3} = g \text{ de Mn}_2\text{O}_3$$

Se introdujeron mezclas de precursores en dos viales con un volumen de 50 cm³, junto con balines de acero de diferentes diámetros, para lograr una relación bola/polvo de 10:1, la cual ha demostrado ser muy eficiente en la síntesis de cerámicos avanzados. Luego, las mezclas se molieron durante 5 horas en 4 intervalos para evitar un calentamiento excesivo del sistema.

4.4.3 Tratamientos Térmicos

Después de haber completado el proceso de molienda, los polvos resultantes se sometieron a un tratamiento térmico para finalizar el proceso de síntesis. Esto se debe a que la energía proporcionada durante la molienda no es suficiente para lograr las fases deseadas. El tratamiento térmico se llevó a cabo durante 2 horas a una temperatura de 1100 °C con atmósfera oxidante. Las condiciones específicas del tratamiento térmico se obtuvieron de estudios previos, y se puede observar la rampa de calentamiento en la figura 4.6.

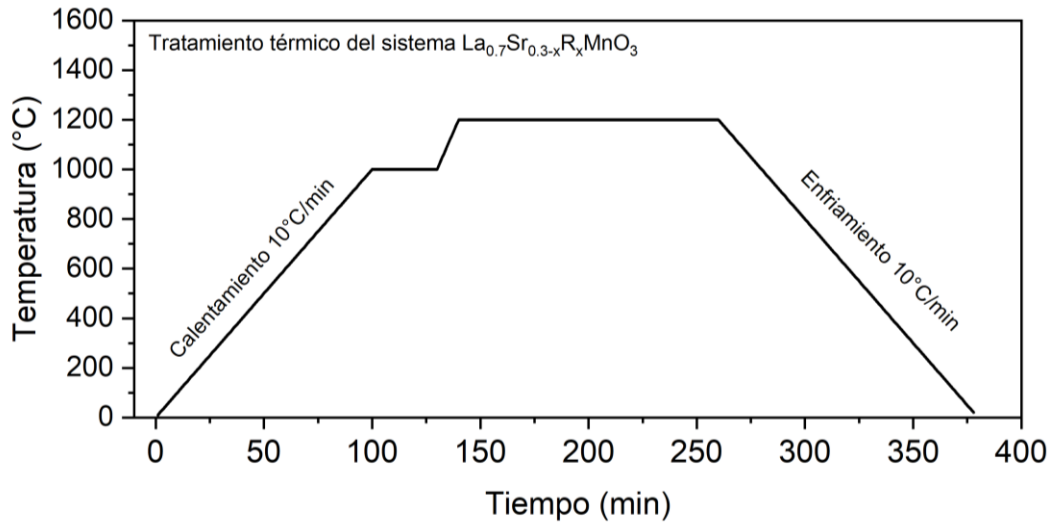


Figura 4.6. Rampa de calentamiento para tratamiento térmico.

4.4.4 Caracterización de los Materiales Sintetizados

Las muestras fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X, la cual nos permitió observar las fases de interés del material, para la cuantificación de las fases de interés se ocupó refinamiento Rietvel el cual nos proporcionó fases, ángulos, distancias atómicas del material, con ello se obtuvo un panorama general de las manganitas.

La segunda etapa de caracterización consistió en la realización de mediciones mediante magnetometría de muestra vibrante, donde se realizaron ciclos de histéresis para observar el comportamiento magnético del material, posteriormente se mediante mediciones de magnetización vs temperatura se obtuvo la temperatura de Curie, esto con la finalidad de saber el rango de trabajo en el cual se realizaron las mediciones de isothermas de temperatura, una vez obtenidas temperaturas de Curie, los barridos de isothermas de temperatura se realizaron en un rango de temperatura cercana a T_c cada 2 K, y con un rango de 30 a 20 K por encima y debajo de temperatura de Curie.

4.5 Ensayos

Para llevar a cabo los ensayos de los diferentes sistemas de manganitas, se realizaron cálculos estequiométricos los cuales se ajustan para ser sometidos bajo las condiciones de trabajo a las cuales se sometieron por lo cual se calcula que se necesiten sintetizar 5g de polvo, se realizan los cálculos y se pesan los precursores.

Posteriormente se realiza la molienda de alta energía durante cinco horas, esto con el fin de darle la energía necesaria a los precursores y puedan formar la fase deseada de manganita de la forma LSRM.

Terminando la molienda de alta energía tenemos polvos químicamente activos los cuales todavía no tienen la fase deseada para lo cual, se realizó un tratamiento térmico a 1100 °C, durante dos horas, con la finalidad de proporcionar la energía requerida para la formación de fases de interés.

Obtenidos los materiales sintetizados y con tratamiento térmico, los polvos se someten a difracción de rayos X con la finalidad de observar si las fases están formadas igualmente se verifica si no se tienen impurezas de los polvos precursores o del método de síntesis, corroboradas las fases obtenidas estas se cuantifican mediante refinamiento Rietveld, la cual nos da información de tamaño de cristal, porcentaje de fases, distancias y tamaños de los elementos.

Obtenidos los resultados de difracción de rayos X y teniendo certeza de que se obtuvieron las fases de manganita, se procede a realizar magnetometría de muestra vibrante, para determinar ciclos de histéresis, temperaturas de Curie y barridos de isoterma.

Con los datos obtenidos de magnetometría ocupando las ecuaciones de Maxwell se procedió a cuantificar el cambio de entropía magnético de las muestras, con las ecuaciones de Arrot se observó el cambio de transiciones de fases.

Capítulo V Resultados

En el siguiente apartado se hablará a profundidad sobre los resultados obtenidos para los dos sistemas de manganitas que se sintetizaron mediante molienda de alta energía asistidos por tratamientos térmicos, en los cuales se engloban los sistemas con Gadolinio y Neodimio.

5.1 Sistema LSNMO

5.1.1 Difracción de Rayos X

Uno de los primeros métodos de caracterización que se utilizan acabando la síntesis es difracción de rayos X para observar si se han formado la fase de interés. En la figura 5.1 se muestran los patrones de DRX de las mezclas estequiométricas de La_2O_3 , Gd_2O_3 , SrO y Mn_2O_3 para obtener $\text{La}_{0.7-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 < x < 0.20$, $\Delta x = 0.05$) molido durante 5 h y posteriormente tratado térmicamente a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h.

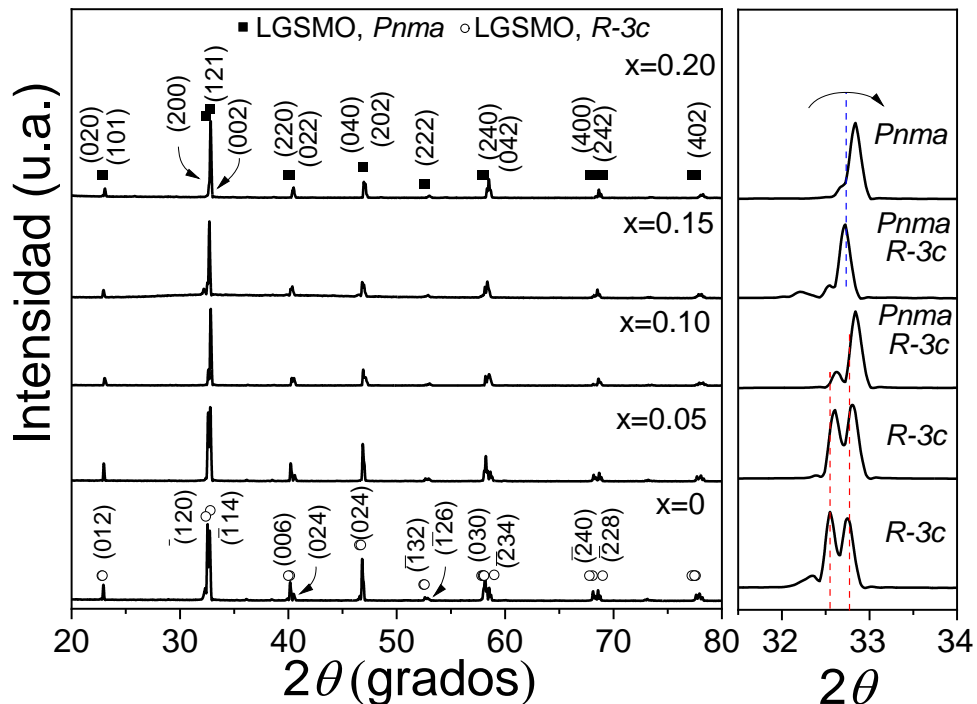


Figura 5.1. DRX de polvos de partida ($\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{SrO}$) molidos durante 5h para obtener $\text{La}_{0.7-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3+\delta}$ con una variación desde 0 a 0.2, tratado térmicamente a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h.

El patrón de difracción de DRX correspondiente a la manganita lantano dopada con Gadolinio ($x = 1$) presenta los picos característicos de la fase de la manganita de lantano tipo romboédrica (ICSD 88412 (R-3cH)). Además de esto, los óxidos de partida no pueden ser detectados, lo que confirma que la reacción que se mostró en la ecuación. 29 es adecuada para la síntesis en este tipo de condiciones experimentales. Como se puede observar, para las muestras con $x = 0$ hasta $x = 0.15$ de gadolinio, se produce un desplazamiento de dos picos de difracción principales (120) y (114); principalmente, (120) se desplaza a ángulos inferiores, como consecuencia de la sustitución de Gd^{3+} en sitios A de la estructura cristalina de la manganita de lantano.

Para muestras con una concentración de gadolinio superiores a $x = 0.15$, las intensidades relativas de (002) (121) (200), así como sus ángulos de difracción en 2θ , son constantes. De esta manera, la distorsión de la estructura cristalina puede estar ocurriendo en diferentes planos, como (002) y (121) en los que se observa un ligero cambio en las intensidades relativas.

Por un lado, los iones Gd^{3+} con radios iónicos más pequeños (1.1053 Å) que los de La^{3+} (1.16 Å) promueven la contracción y, por otro lado, el Sr^{2+} con radios iónicos más grandes (1.18 Å) que La^{3+} , promueve la expansión en esas direcciones, la estructura cristalina ortorrómbica.

Para $x = 0.2$, el patrón DRX muestra picos correspondientes a la manganita de lantano ortorrómbica (ICSD # 90355, Pnma), lo que indica una transición de fase de estructuras romboédrica a estructura ortorrómbica.

Mediante software VESTA se pudieron obtener las estructuras del sistema LSGM las cuales se pueden observar en la figura 5.2 a) gracias a ello se pudieron visualizar las estructuras formadas y cómo van cambiando con la incorporación de Gd^{3+} en la figura 5.2 b) se observa la manganita con estructura ortorrómbica sin dopaje en el sistema, de igual manera este tipo de estructuras nos ayudan a observar las formas, en donde se introducen los elementos dopantes todo esto gracias a los datos obtenidos mediante Rietveld como lo son distancias entre elementos Mn-O-Mn, Mn-O-Gd, los diferentes ángulos que se forman con la incorporación de Gd.

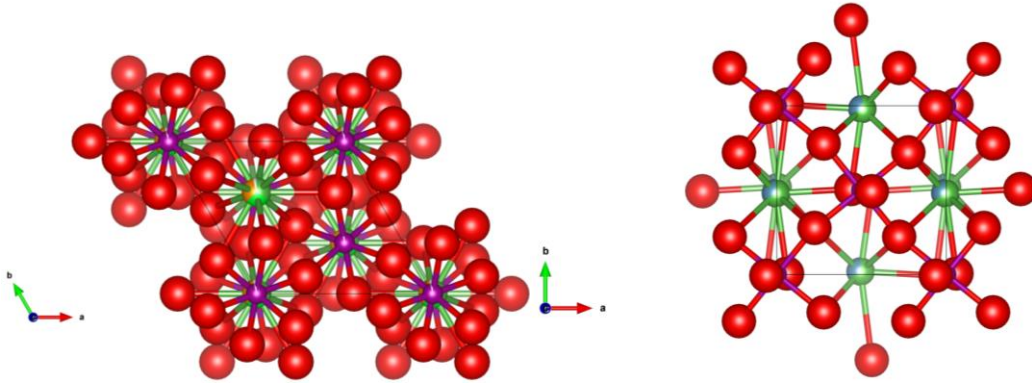


Figura 5.2. Estructuras de manganitas a) LGSM con estructura romboédrica b) LSM con estructura ortorrómbica dibujados mediante Software Visualization for Electronic and Structural Analysis (VESTA).

5.1.2 Refinamiento Rietveld

Con el fin de evaluar los parámetros de red, el tamaño del cristalito y los microesfuerzos con el contenido de gadolinio, se llevó a cabo análisis de Rietveld. Para cuantificar las fases presentes, la presencia de gadolinio aumenta sistemáticamente el parámetro de red y los microesfuerzos, lo que promueve la transformación estructural de romboédrico a ortorrómbico. Estos resultados demuestran la transformación polimórfica y confirman que a 0,20 mol. de gadolinio, la transformación se completa, de acuerdo con Phan y col [86]. Los parámetros obtenidos de refinamiento muestran un buen ajuste, como se puede observar en la Tabla 3.

Tabla 3. Valores de refinamiento de Rietveld de patrones de difracción de rayos X de polvos recocidos ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$) para diferentes valores de x ($0 \leq x \leq 0.2$, $\Delta x = 0.05$).

Contenido Gd	Estructura / wt. %	Wt. %	Parámetros de celda			Tamaño de cristalito (nm)	Microesfuerzos ($\times 10^{-4}$)	Angulo Mn-O-Mn (grados)	Bondad de Ajuste, χ^2
			A _l (nm)	b (nm)	c (nm)				
0.00	<i>R3-c</i>	100	5.5189	5.5189	13.3968	7769	3.45	166.7	2.85
0.05	<i>R3-c</i>	100	5.5063	5.5063	13.3682	12593	5.58 ± 0.5	157.7	2.39
0.10	<i>Pnma</i>	48.3	5.483	7.751	5.4813	1293	7.3 ± 3.3	165.3	2.96
	<i>R3-c</i>	51.7	5.5119	5.5119	13.3954	7795	2.8 ± 2.5	157.7	
0.15	<i>Pnma</i>	86.6	5.4890	7.7639	5.4919	1338	7.2 ± 2	163.54	2.95
	<i>R3-c</i>	13.4	5.5168	5.5168	13.3964	7769	3.94 ± 9	134.62	
0.18	<i>Pnma</i>	100	5.4818	7.7549	5.496	9048	0.03 ± 2.4	165.26	2.45
0.2	<i>Pnma</i>	100	5.4771	7.752	5.4904	5684	0.12 ± 4.1	159.99	2.96

En la tabla 3 de refinamiento se aprecia el aumento en el contenido de Gd^{3+} estabiliza la fase Ortorrómbica, para concentraciones entre $x = 0.1$ y $x = 0.15$ se encuentran las fases ortorrómbica y romboédrica al incrementar el porcentaje de gadolinio se observó cómo se desplazan sus parámetros de red hasta ajustar la celda en ortorrómbica, se observó cómo cambian los ángulos entre Mn-O-Mn lo cual es de gran interés por las interacciones entre Mn^{3+} y Mn^{4+}

5.2 Comportamiento Magnético de las Manganitas

Sabiendo que tenemos las fases deseadas corroboradas en difracción de rayos X se procede a caracterizar el material mediante magnetometría de muestra vibrante, para determinar sus propiedades magnéticas y propiedades magnetocalóricas.

5.2.1. Magnetometría

Finalizando los procesos de difracción de rayos X y refinamiento de Rietveld se procedió a hacer un análisis mediante la técnica de magnetometría de muestra vibrante, en la figura 5.3 se muestran los ciclos de histéresis magnética a temperatura ambiente de $\text{La}_{0.7-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ variando x de 0 a 0.20. Como se puede apreciar, las manganitas presentan dos comportamientos magnéticos diferentes a temperatura ambiente, orden ferromagnético con bajos contenidos de gadolinio y orden paramagnético con altos contenidos de gadolinio, el orden magnético se atribuye en gran medida a la estructura cristalina de los materiales.

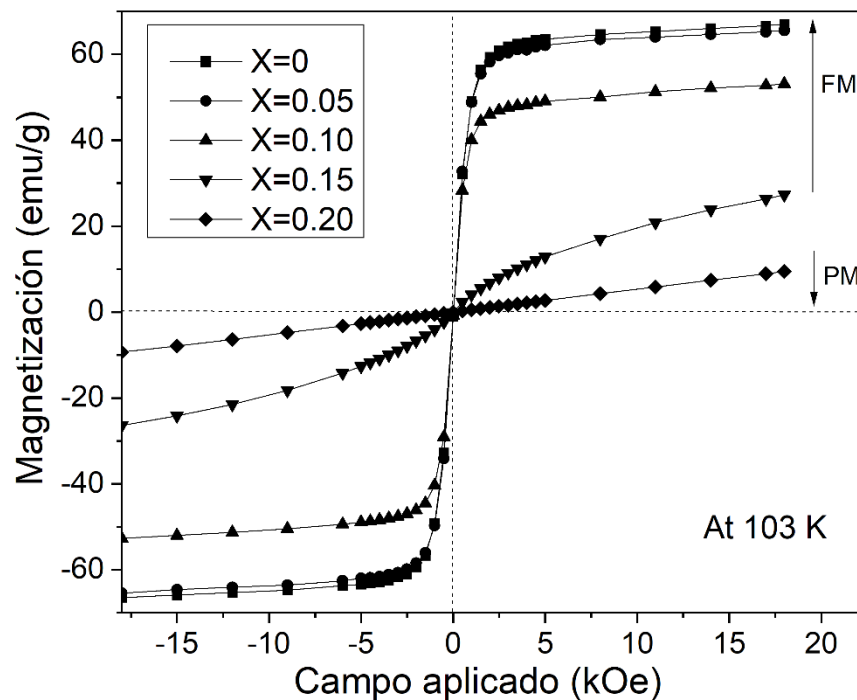


Figura 5.3. Ciclo de Histéresis.

En este sentido, las tres formas polimórficas (Rh, O' y O'') de la manganita de lantano tienen una fuerte influencia sobre el comportamiento magnético. Estos fenómenos se observan en las transiciones de la estructura cristalina: de O' (bajo contenido de gadolinio, $x < 0.05$) Rh a ($x < 0.15$) y, de O'' a O' ($x = 0.2$). Una

característica interesante es que todas las muestras estudiadas muestran un campo coercitivo cercano a cero; por lo tanto, estos materiales no presentan histéresis magnética, lo cual es importante para aplicaciones magnetocalóricas, lo que aumenta la eficiencia de enfriamiento magnético.

5.2.1 Temperatura de Curie

Analizando el ciclo de histéresis y observando que a temperatura ambiente las muestras entre $x=0$ y $x=0.15$ presentan un comportamiento ferromagnético, se procedió a sacar su temperatura de Curie, la temperatura de Curie ocurre cuando un material pasa de ser ferrimagnético a paramagnético, por lo cual se procedió a hacer un barrido de temperaturas entre 200 y 400 K aplicando un campo $H=10,000$ Oe. La figura 5.4 a) muestra la dependencia de la temperatura a la magnetización específica, la magnetización específica máxima en un campo magnético de 10 kOe (1 T). mientras que en la figura 5.4 b) se observa la determinación de la temperatura mediante la derivada de la temperatura respecto a la magnetización obteniendo temperaturas en el rango de 238 a 374 K.

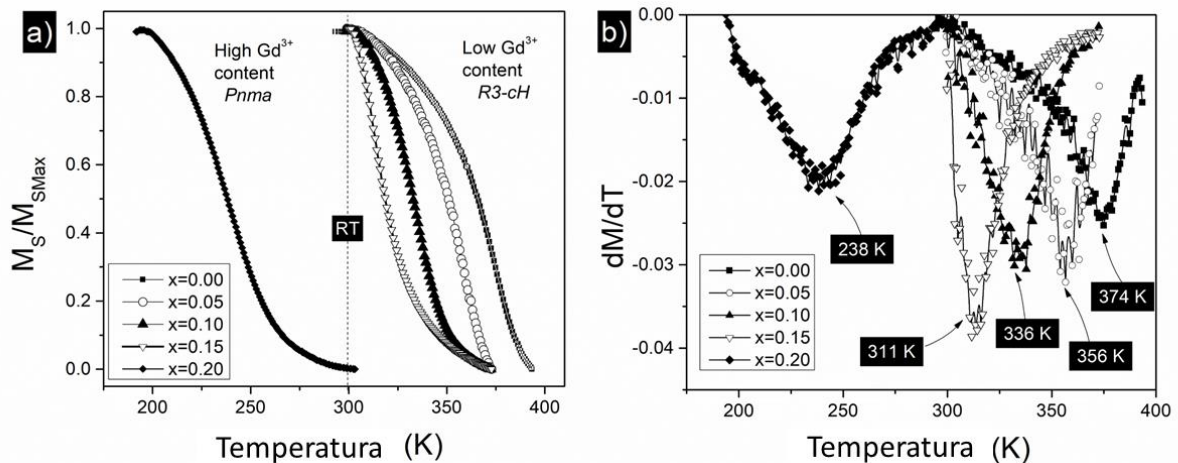


Figura 5.4. Determinación de Temperatura de Curie del Sistema $La_{0.7-x}Gd_xSr_{0.3}MnO_3$, a) barridos de temperatura para concentraciones de Gd $x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$. b) derivada de la temperatura respecto a la magnetización.

Se puede observar el cambio típico del orden ferrimagnético (FM) al paramagnético (PM) a diferentes temperaturas, que depende del aumento en la concentración de gadolinio. En todos los materiales estudiados, la magnetización específica disminuye gradualmente a cero a medida que la temperatura de transición se aproxima a la temperatura de Curie (T_c). Este comportamiento se presenta típicamente en materiales con transición magnética de segunda orden (SOPT).

5.3 Comportamiento Magnetocalórico

En la tabla 4, se describe la dependencia que tiene el contenido de gadolinio con la su temperatura de Curie la cual nos ayudara a observar cómo es el comportamiento magnetocalórico en el sistema LSGM, con los diferentes niveles de sustituciones

Tabla 4. Datos sobre manganitas dopadas con Gd.

Composición	Gadolinio	T _c
	(x)	(K)
La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	0	376.5
La _{0.65} Gd _{0.05} Sr _{0.3} MnO ₃	0.05	359.6
La _{0.6} Gd _{0.1} Sr _{0.3} MnO ₃	0.1	348.3
La _{0.55} Gd _{0.15} Sr _{0.3} MnO ₃	0.15	323.2
La _{0.5} Gd _{0.2} Sr _{0.3} MnO ₃	0.2	257.8

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos mediante magnetometría de muestra vibrante, conociendo sus propiedades magnéticas, su temperatura de Curie se procede a caracterizar el material magnetocalórico con las siguientes técnicas.

5.3.1 Cambio de Entropía

En la figura 5.5 se representan las curvas de magnetización isotérmica para las diferentes composiciones, tomadas a diferentes temperaturas (cercanas a la temperatura de Curie de cada composición), con un campo magnético máximo de 18 kOe (1.8 T). Se puede apreciar que, para todas las composiciones estudiadas que están por debajo de la temperatura de Curie, la magnetización específica (M_s) aumenta en campos bajos, y luego muestra una tendencia a la saturación en campos más altos, como es de esperarse para el orden ferromagnético (FM). Por encima de la temperatura de Curie, se observa un comportamiento lineal de la magnetización específica con la temperatura, que es típico del orden paramagnético (PM). Esencialmente, se observaron transiciones FM-PM en todas las muestras, para muestras con bajo contenido de gadolinio, la M_s aumenta; mientras tanto, para muestras con alta concentración de gadolinio, las cantidades de M_s disminuyeron gradualmente.

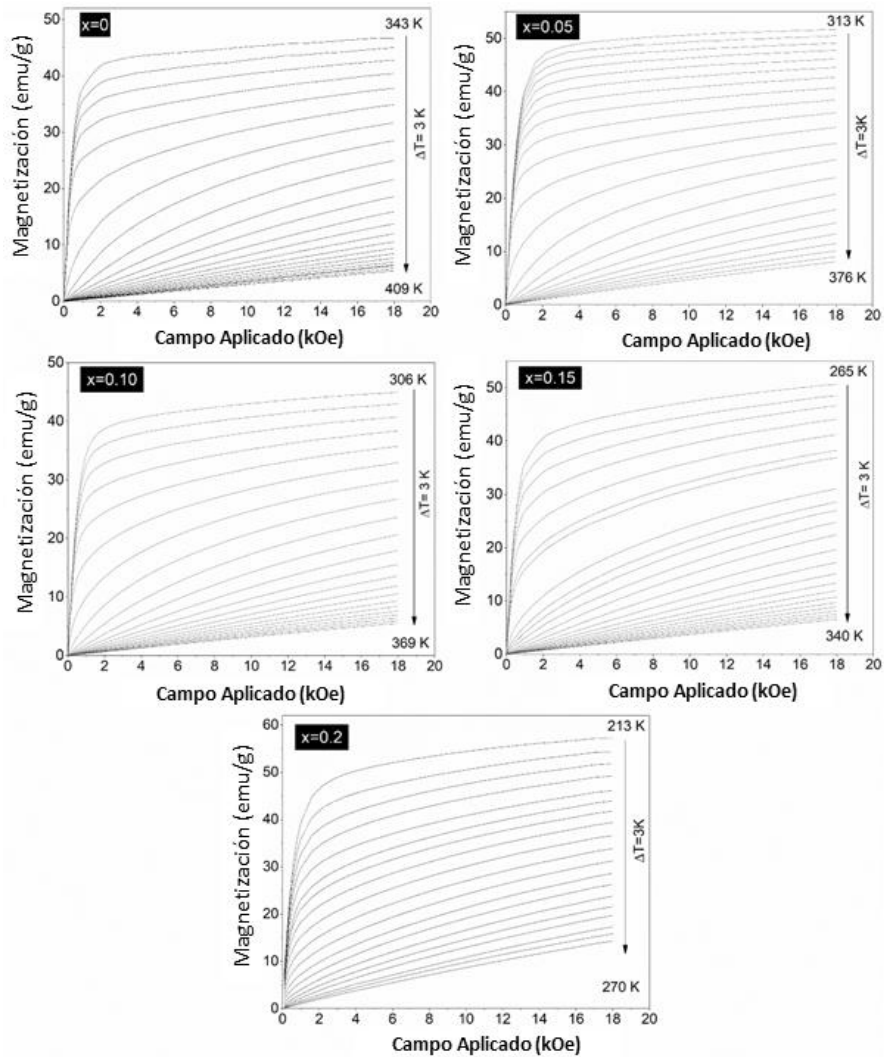


Figura 5.5. Curvas de magnetización isotérmicas obtenidas a diferentes temperaturas alrededor de su T_c para el sistema $La_{0.7-x}Gd_xSr_{0.3}MnO_3$

Como se puede observar en las curvas de magnetización la curva antes de su T_c alcanza valores altos de magnetización de saturación, en comparación a los que se tenían a temperatura ambiente conforme se va aumentando la temperatura hasta llegar a temperatura ambiente la magnetización va decreciendo como se pudo observar en la figura 5.3 donde se tiene el ciclo de histéresis, teniendo un comportamiento paramagnético.

Como se puede observar en la figura 5.3 para todas las composiciones, las curvas alcanzan los valores de saturación en campos de 18 kOe (a diferentes temperaturas). Además, la magnetización de saturación disminuye al aumentar el contenido de gadolinio. Este resultado es consistente con los resultados reportados para una serie de manganitas sustituidas con gadolinio en posiciones de lantano.

La interacción ferromagnética en manganitas dopadas está medida por la coexistencia de pares iónicos Mn^{3+}/Mn^{4+} a través del mecanismo de doble intercambio, mientras que la interacción de súper intercambio asociada a la presencia de estos pares catiónicos es responsable de la interacción antiferromagnética en la manganita. Se sabe que ambos mecanismos ocurren, pero no está claro cuál es el dominante. Depende del tipo y nivel de dopaje, la técnica de síntesis y procesamiento. Por lo tanto, la magnetización de saturación y TC dependen directamente de estas interacciones.

El aumento observado en la temperatura de Curie y la ligera disminución en la magnetización de saturación, se explican por la modificación en la fuerza de la interacción FM entre Mn^{3+}/Mn^{4+} , promovida por cambios en la estructura cristalina (distorsión estructural), y en la cantidad de Mn^{4+} . Cuando el gadolinio se introduce en la estructura cristalina (con un radio iónico menor que el lantano), modifica el ángulo de enlace Mn-O-Mn y descarta la longitud del enlace Mn-O, debilita la interacción de doble intercambio. Por lo tanto, la magnetización de saturación disminuye ligeramente con el aumento de la cantidad de gadolinio.

Además, el método de síntesis como la molienda de alta energía induce distorsiones locales en la estructura cristalina, el ángulo Mn-O-Mn disminuye y, en consecuencia, causa una distribución aleatoria en las interacciones de intercambio magnético y, como consecuencia, la interacción de superintercambio se debilita. Además, el método de molienda de alta energía aumenta las vacantes de oxígeno y, como mecanismo para mantener constante la electro-neutralidad de la manganita, aumenta la cantidad de Mn^{4+} y fortalece la interacción FM. Por lo tanto, el cambio de la distancia y ángulo de Mn-O-Mn, asociado a la presencia de defectos (o incluso a tensiones internas) puede explicar la menor contribución antiferromagnética en la muestra estudiada en comparación con la misma muestra sintetizada por otros métodos, donde la cantidad de defectos es presumiblemente menor que en el molino de bolas asistido de alta energía.

El cambio de entropía magnética ΔS_M se determinó indirectamente a partir de las curvas de magnetización isotérmicas que se muestran en la figura 5.5, mediante la relación de Maxwell, según la ecuación 24[87-90].

5.3.2 Gráficas de Arrot

Se obtuvieron los gráficos de Arrot (H/M vs M^2) que se muestran en la figura 5.6, a partir de las curvas de magnetización isotérmica presentadas anteriormente, estas curvas permiten obtener más información sobre la naturaleza de la transición magnética inducida por el campo. Según el criterio propuesto por Banerjee, la

pendiente de las curvas de Arrot proporciona información sobre el orden de la transición magnética de una composición específica. Entonces, como la manganita ($x = 0.2$) muestra pendientes negativas en las curvas de Arrot, se prueba una transición de fase magnética de primer orden (FOPT). Sin embargo, la transición de FM a PM para todas las composiciones de manganitas dopadas con gadolinio, sigue una transición de fase magnética de segundo orden (SOPT), porque las pendientes en la curva de Arrot son positivas, de acuerdo con los resultados obtenidos en el análisis de DRX.

Por lo tanto, se espera un ensanchamiento de la curva de entropía magnética para las manganitas dopadas con gadolinio.

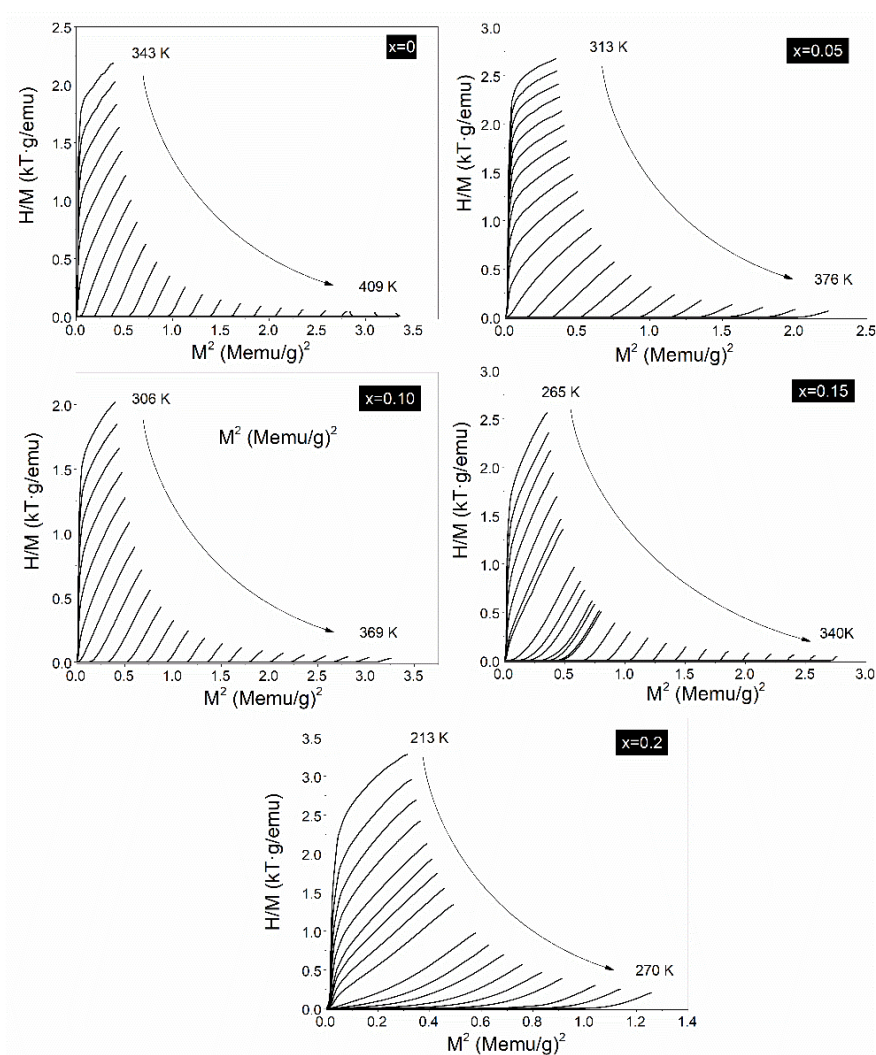


Figura 5.6. Gráficos de Arrot (H/M vs M^2) de las curvas $M(H)$ para los compuestos $La_{0.7-x}Gd_xSr_{0.3}MnO_3$

5.3.3. Variación de Entropía Magnética.

En la figura 5.7, se muestra el cambio de entropía magnética en función de la temperatura para muestras con $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20 , bajo un campo máximo aplicado de 18 kOe.

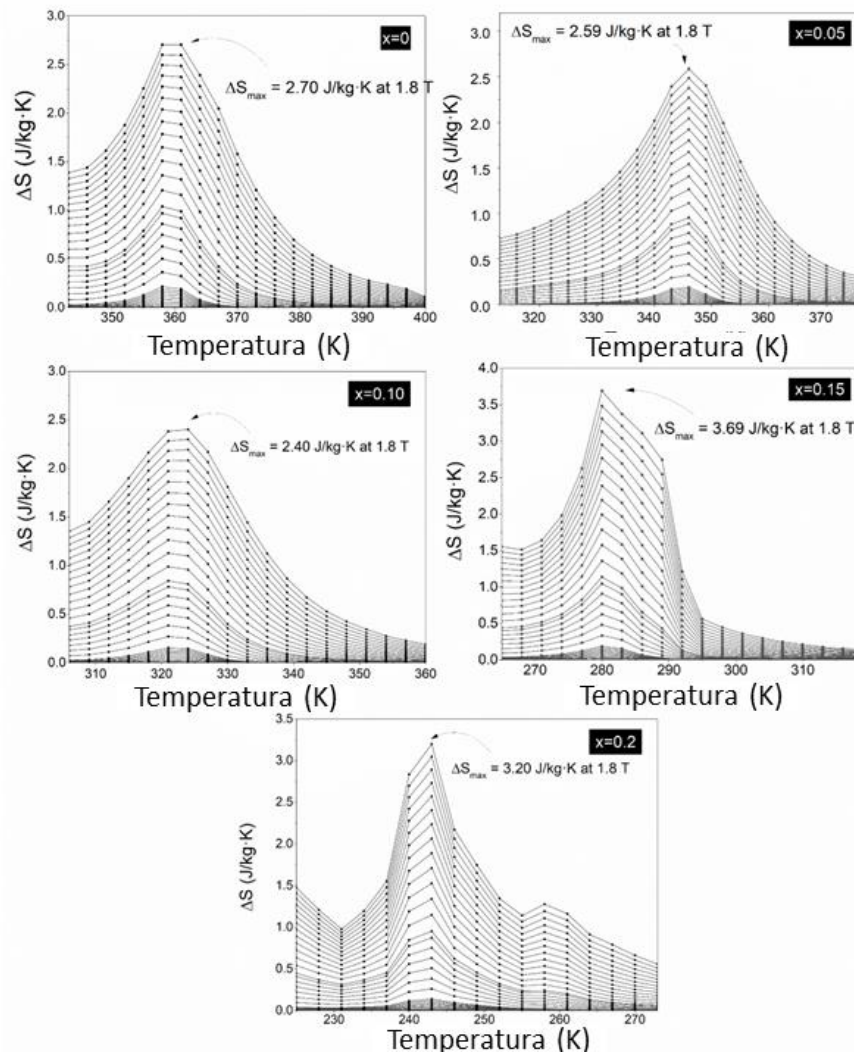


Figura 5.7. Isotermas del cambio de entropía en función de la temperatura y el campo magnético aplicado (hasta 18 kOe).

Como se puede observar en la figura 5.7, todas las composiciones estudiadas muestran valores de cambio de entropía máximo en el rango de 2.7 a 3.69 Jkg⁻¹K⁻¹ en un campo magnético aplicado bajo (18 kOe), con valores cercanos a los reportados por el Gd puro, que presenta 5.5 Jkg⁻¹K⁻¹ a 20 kOe. Por lo tanto, los materiales estudiados muestran valores prometedores de entropía magnética para aplicaciones de refrigeración. Este hecho puede atribuirse a un aumento en la contribución vibratoria del cambio total de entropía del sistema, debido al aumento en la concentración de defectos inducidos mecánicamente durante la molienda de alta energía.

Se determinó otro parámetro tecnológico importante que caracteriza el efecto magnetocalórico, el poder de enfriamiento relativo (RCP), que es una medida de la cantidad de calor que se puede transferir entre los depósitos (T1) foco caliente y (T2) foco frío. La estimación del RCP proviene de la integración del cambio de entropía isotérmica entre dos temperaturas, T1 y T2, siguiendo la ecuación:

ec. 38.
$$RCP(H) = \int_{T_0}^{T_1} \Delta S(T, 0 \rightarrow H) dT$$

Y, esta ecuación se simplifica para un campo magnético aplicado específico y como una aproximación, siguiendo la expresión:

ec. 39.
$$RCP_{FWHM} = (\Delta S_M)_{max} \delta T_{FWHM}$$

Donde ΔS_{max} es la entropía isotérmica máxima, y δT_{FWHM} es el rango de temperatura correspondiente a tomar el ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) del pico. El RCP de los materiales se calculó y se presenta en la Tabla 5, los cuales confirman unos valores hasta de 100 J/ kg, y observando un incremento de este parámetro en función del campo aplicado, lo cual es esperable, y una variación con el porcentaje de estroncio, a bajos porcentajes de estroncio el RCP es elevado, sin que exista una tendencia clara, debido a que es un parámetro que depende de la altura y anchura de la curva de entropía magnética.

Tabla 5. valores de Ds y RCP Manganita dopada Gd.

Gd	Tc	Campo kOe	- ΔS_{MAX}	RCP
(x)	(K)		(J/K.kg)	(J/ kg)
0	376.5	5	1.04	16.03
		10	1.78	39.02
		15	2.39	67.04
		18	2.7	81
0.05	359.6	5	0.95	14.69
		10	1.67	35.24
		15	2.27	53.37
		18	2.59	64.98
0.1	348.3	5	0.84	17.27
		10	1.51	43.47
		15	2.08	72.74
		18	2.4	108.65
0.15	323.2	5	1.14	16.91
		10	2.19	39.75
		15	3.13	54.74
		18	3.69	67.19
0.2	257.8	5	0.95	10.62
		10	1.89	22.83
		15	2.73	35.52
		18	3.2	41.34

5.4 Determinación Mn³⁺/Mn⁴⁺

Para poder hacer una cuantificación y determinar si el manganeso está cambiando de valencia, se pueden hacer distintos tipos de análisis directos, en este caso para la determinación de las valencias que se tienen en el elemento se realizan mediciones mediante espectrometría de masas con fuente de plasma (ICP-MS), ya que posee una alta sensibilidad y rapidez en el análisis multielemental, lo cual posibilita la capacidad de cuantificar las concentraciones de un rango mínimo de 5 órdenes de magnitud, desde PPT a PPM, gracias a esta técnica se pueden determinar las especies Mn³⁺ y Mn⁴⁺ en todos los diferentes compuestos de gadolinio y neodimio, para ello partimos de la ecuación 40, con la cual podemos calcular las partes por millón en una solución del elemento a analizar[91].

ec. 40.
$$PPM = \frac{(F)(Factor\ de\ dilución)}{Factor\ de\ dilución}$$

Ocupando la ecuación anterior se procedió a calcular las PPM que contienen las muestras.

ec. 41.
$$0.2g_{LSGMO} = \frac{1mol_{LSGMO}}{416.97g_{LSGMO}} * \frac{1mol_{Mn}}{1mol_{LSGMO}} = 0.000479mol_{Mn}$$

ec. 42.
$$0.000479g_{mol_{LSGMO}} = \frac{2x54.93g_{Mn}}{1mol_{Mn}} * \frac{1mg}{1g} * \frac{1}{0.001l} = 526ppm$$

obtenidos los cálculos de todos los elementos, los cuales se pueden observar en la tabla 6. La cual nos muestra las partes por millón de los diferentes elementos presentes en la manganita [92].

Tabla 6. Cálculos de ICP para determinación de partes por millón de los elementos presentes en la manganita.

Mn (PPM)	La (PPM)	Gd (PPM)	Sr (PPM)
5.27	9.33	0	1.26
5.25	8.62	0.75	1.25
5.22	7.93	1.49	1.24
5.23	7.23	2.23	1.24
5.18	6.55	2.96	1.23

La muestra pesada fue de 0.2 g la cual se sometió a digestión en agua regia (ácido nítrico concentrado (HNO₃) y ácido clorhídrico (HCl)) la digestión se realizó por triplicado para tener una mayor reproducibilidad de las mediciones, acabada la digestión de las muestras, se hicieron estándares de dilución, esto para alcanzar las partes por millón que puede medir el equipo, las diluciones de todas las muestras se realizaron por triplicado para poder realizar una curvas de calibración confiable, con los datos obtenidos se realizó la gráfica del ajuste lineal la cual se puede observar en la figura 5.8, teniendo un ajuste lineal de 0.9643, lo cual nos da certeza de que las mediciones son confiables.

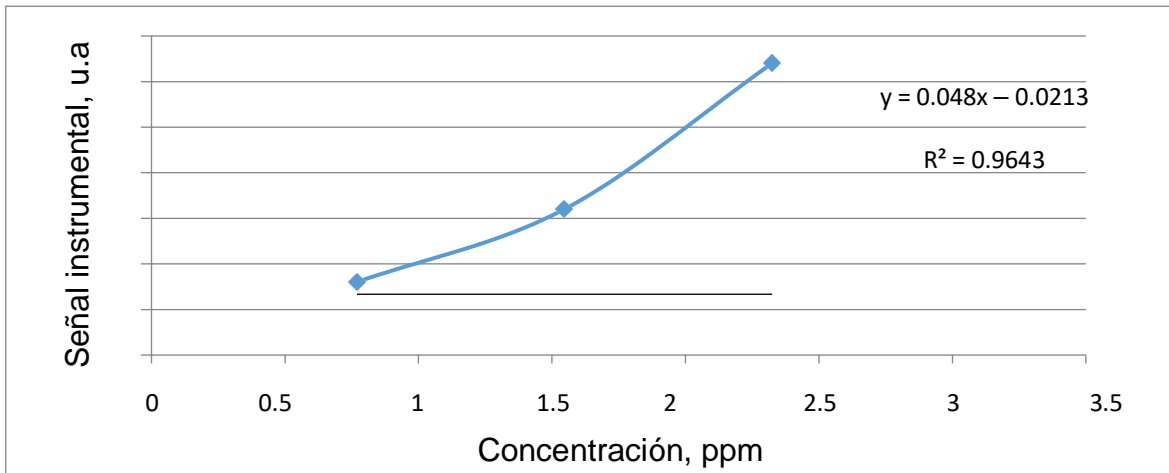


Figura 5.8. Ajuste lineal medición de PPM en ICP.

Tabla 7. Datos de ICP-MS

Mn	La	Gd	Sr
5.436	9.229	0	1.222
5.3255	7.025	0.828	1.132
5.089	7.1895	1.48	1.05
5.095	7.677	2.1305	1.0425
4.951	5.7385	2.7015	1.936

En la tabla 7 se muestran los datos obtenidos mediante ICP-MS donde se determinó el porcentaje de todos los elementos presentes en el sistema de manganitas, se observa que al incrementar el porcentaje de gadolinio éste si tiene presencia en el sistema, al igual como el elemento por el cual se está sustituyendo tiene un decrecimiento, estos datos tienen relación con los calculados, para esta técnica se utilizaron 3 muestras de cada composición para sacar un promedio y se tenga mayor certeza en los resultados.

ec. 43.
$$\% \omega_{Elemento} = \frac{(PPM)(vol.aforado)(factor\ de\ dilución)}{(cantidad\ de\ muestra)}$$

ocupando la ecuación 43 se pudo determinar el porcentaje en peso de cada elemento dentro de la muestra analizada, todas las muestras se realizaron por triplicado y los datos ocupados fueron sus promedios, el elemento de interés en este caso fue el manganeso ya que nos interesa saber el porcentaje que se tiene de Mn^{3+} y Mn^{4+} , ya que dependiendo de esta relación es que se pueden mejorar las propiedades de la manganita

Tabla 8. Porcentaje en peso calculado para el manganeso en los diferentes elementos analizados.

Mn	% ω
6.436	27.18
5.3255	26.63
5.089	25.45
5.095	25.48
4.951	24.76

En la tabla 8 observan los resultados de los cálculos sobre el porcentaje en peso del manganeso, se puede observar cómo disminuye el porcentaje de manganeso cuando se tiene una mayor sustitución de gadolinio, esto lo podemos corroborar con los datos obtenidos de DRX y refinamiento, los cuales se observa diferentes interacciones con el aumento del gadolinio en la estructura de la manganita.

5.5 Sistema LSNMO.

5.5.1 Difracción de Rayos X

En la figura 5.9 se presenta el difractograma de rayos X con refinamiento Rietveld para la muestra de LNSMO tratada térmicamente a 1100°C por 2 horas. El patrón de difracción muestra que los compuestos cristalizan en una fase mayoritaria asociada a LNSMO.

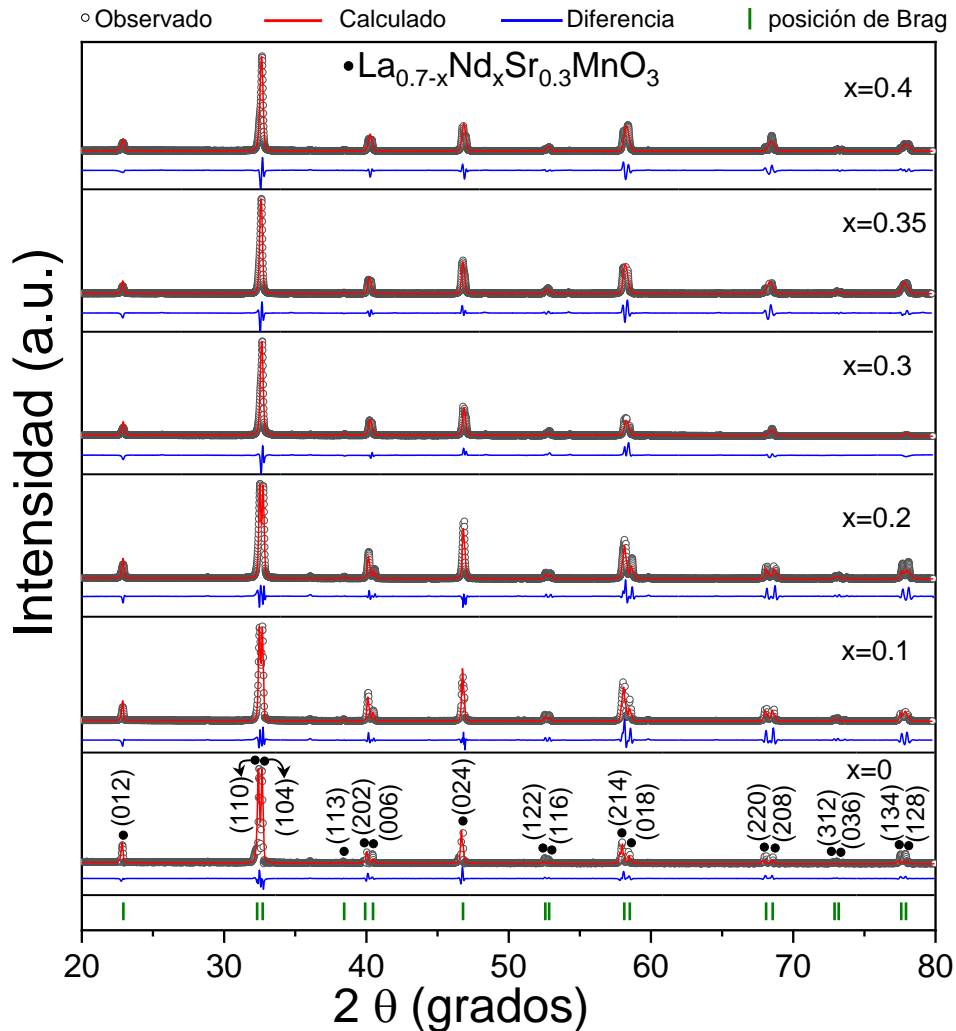


Figura 5.9. DRX de polvos de partida ($Mn_2O_3 + La_2O_3 + Nd_2O_3 + SrO$) molidos durante 5h para obtener $La_{0.7-x}Nd_xSr_{0.3}MnO_{3+\delta}$ con una variación desde 0 a 0.4, tratado térmicamente a $1100^\circ C$ durante 2 h.

El patrón de difracción de DRX correspondiente a la manganita LSMO dopada con Neodimio los cuales presentan los picos característicos de la fase de la manganita de lantano tipo romboédrica ($R-3c$). En estos patrones de difracción también se puede observar que las señales correspondientes a las reflexiones más intensas, en el intervalo de $32\theta - 34\theta$, se superponen cuando aumenta el porcentaje de dopaje de Neodimio. En general los patrones experimentan un desfase a ángulos mayores con el aumento de la concentración de neodimio, debido a la variación de los parámetros de red del sistema. En el sistema no se detecta cambio de fase ya que la diferencia de radio iónico entre el Lantano ($La^{+3}=1.36 \text{ \AA}$) y el ion de neodimio ($Nd^{+3}=1.27 \text{ \AA}$) no es tan grande como en el caso del gadolinio como lo reportan L. Fkhar et al [93] N. H. Luong et al [94]. K. Cherif et al. [95] observaron que, con el aumento de la concentración del dopante, el volumen de celda unitaria se modifica

debido a que los radios iónicos efectivos de los iones trivalentes con un número de coordinación de doce se hacen más pequeño cuando se aumenta el porcentaje del dopante. Una forma de determinar la relación entre las longitudes de los enlaces d_{A-x} y d_{B-x} es a través del factor de tolerancia (τ), con objeto de conocer el grado de distorsión que presenten las estructuras respecto a la perovskita cúbica ideal. El factor de tolerancia se obtiene a partir de la relación de los radios de los iones que componen la molécula a partir de la siguiente ecuación.

ec. 44.
$$\tau = \frac{d_{A-x}}{\sqrt{2}d_{B-x}}$$

Generalmente, y salvo algunas excepciones, se observa que para $\tau > 1.05$ la estructura adopta simetría hexagonal, para $1.05 > \tau > 1.00$ el compuesto presenta simetría cúbica en el grupo espacial $Fm-3m$, para $1.00 > \tau > 0.97$ la estructura más probable corresponde al grupo espacial tetragonal $I4/m$, y finalmente, si $\tau < 0.97$, la simetría será monoclinica ($P21/n$) u ortorrómbica.

Para realizar los cálculos se han utilizado los radios iónicos efectivos tomando como base los calculados por R.D. Shannon [96] ya que estos radios toman en cuenta el número de coordinación, los estados de oxidación y los estados de espín electrónico

Para $t < 1$, se tienen enlaces B-X bajo compresión y los A-X bajo tensión. La estructura alivia esta deformación rotando los octaedros y, consecuentemente, disminuye la simetría del cristal. Las rotaciones más comunes experimentadas por los octaedros son en torno al eje cúbico $[001]$ que lleva a una simetría tetragonal, al rededor del eje cúbico $[111]$ que lleva a una simetría romboedra $R3c$, y alrededor del eje cúbico $[110]$ que lleva a una simetría ortorrómbica $Pbnm$ o $Pnma$. con el aumento de la concentración del dopante (Neodimio) la estructura no tiene un cambio de estructura romboédrica ($R3c$).

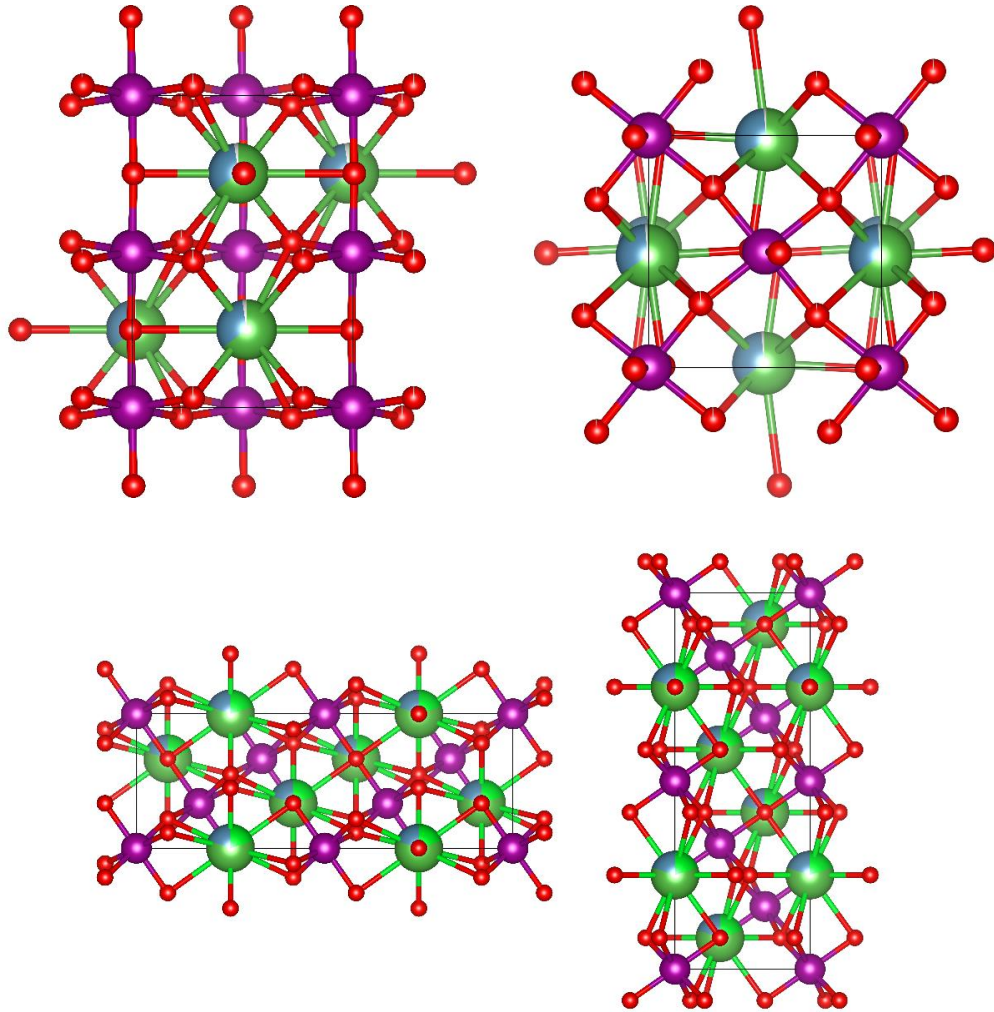


Figura 5.10. Estructuras de manganitas a) LSNMO con estructura romboédrica b) LSM con estructura ortorrómbica dibujados mediante Software Visualization for Electronic and Structural Analysis (VESTA).

5.5.2. Comportamiento Magnético de las Manganitas

Sabiendo que tenemos las fases deseadas corroboradas en difracción de rayos X se procede a caracterizar el material mediante magnetometría de muestra vibrante, para determinar sus propiedades magnéticas y propiedades magnetocalóricas.

La estructura perovskita de los compuestos ternarios ABO_3 se puede visualizar como una red de octaedros de oxígeno unidos por los vértices, que contienen en su interior un catión B. En los huecos de la red octaédrica se sitúan los cationes A. Debido a la coordinación de los cationes B sus niveles d están desdoblados en orbitales de tipo t_{2g} y e_g . Por su parte, los orbitales 2p del oxígeno se desdoblán en $2p_{\pi}$ y en $2p_{\sigma}$, siendo este último más estable al orientarse directamente hacia los

orbitales B, que son más electropositivos. Por este motivo, entre los orbitales $2p_{\sigma}$ del oxígeno y los e_g del catión se establecen solapamientos energéticos de tipo σ , mientras que entre los orbitales $2p_{\pi}$ y t_{2g} los solapamientos son de tipo π más débiles. De este modo se forman bandas de tipo enlazante (σ y π) y antienlazante (σ^* y π^*). Es característico de estos óxidos que su nivel de Fermi se encuentre precisamente entre una banda π^* y una σ^* , formadas mayoritariamente por orbitales t_{2g} y e_g , respectivamente. Según el grado de ocupación de estas bandas el óxido tendrá un comportamiento metálico, semiconductor o aislante [97].

A su vez, el grado de ocupación dependerá del número de electrones d que posea el catión B. Según este modelo, los iones con estructura electrónica d^1 a d^5 y d^7 a d^9 tendrán carácter metálico por poseer una banda π^* o una σ^* parcialmente ocupada, mientras que los iones con estructura d^0 , d^6 y d^{10} deben ser semiconductores o aislantes.

5.5.3 Magnetometría

Finalizando los procesos de difracción de rayos X se procedió a la caracterización mediante la técnica de magnetometría de muestra vibrante, en la figura 5.11 se muestran los ciclos de histéresis magnética a temperatura ambiente de $\text{La}_{0.7-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ variando x de 0 a 0.40. Como se puede apreciar, las manganitas presentan comportamientos de orden ferromagnético en todas las composiciones, se puede observar que se tiene una disminución de la magnetización de saturación al ir incrementando el porcentaje del dopante, el orden magnético se atribuye en gran medida a la estructura cristalina de los materiales.

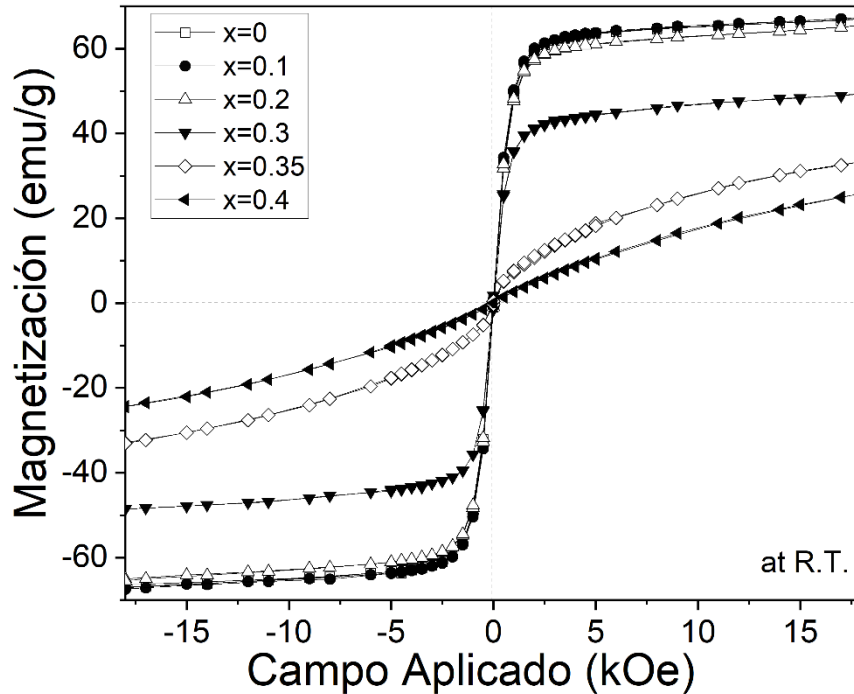


Figura 5.11. Ciclo de Histéresis.

Una característica interesante es que todas las muestras estudiadas muestran un campo coercitivo cercano a cero; por lo tanto, estos materiales no presentan histéresis magnética, lo cual es importante para aplicaciones magnetocalóricas, lo que aumenta la eficiencia de enfriamiento magnético.

5.5.4. Temperatura de Curie

En los ciclos de histéresis a temperatura ambiente todas las muestras presentan un comportamiento ferromagnético, para poder determinar la temperatura de Curie de cada elemento se hace un barrido de temperaturas de 200 a 400 K aplicando un campo constante de $H=10,000$ Oe, recordando que la temperatura de Curie es un fenómeno en el cual un material presenta transiciones de fase en este caso pasan de ser ferrimagnético a paramagnético, aplicado el barrido de temperatura se calcula su temperatura con la ecuación 45 .

ec. 45.
$$tC = \frac{\partial M}{\partial T}$$

La figura 5.12 muestra la dependencia de la temperatura a la magnetización específica, la magnetización específica máxima en un campo magnético de 10 kOe (1 T). Se puede observar el cambio típico del orden ferrimagnético (FM) al

paramagnético (PM) a diferentes temperaturas, que depende del aumento en la concentración de neodimio. En todos los materiales estudiados, la magnetización específica disminuye gradualmente a cero a medida que la temperatura de transición se aproxima a la temperatura de Curie (T_c). Este comportamiento se presenta típicamente en materiales con transición magnética de segundo orden.

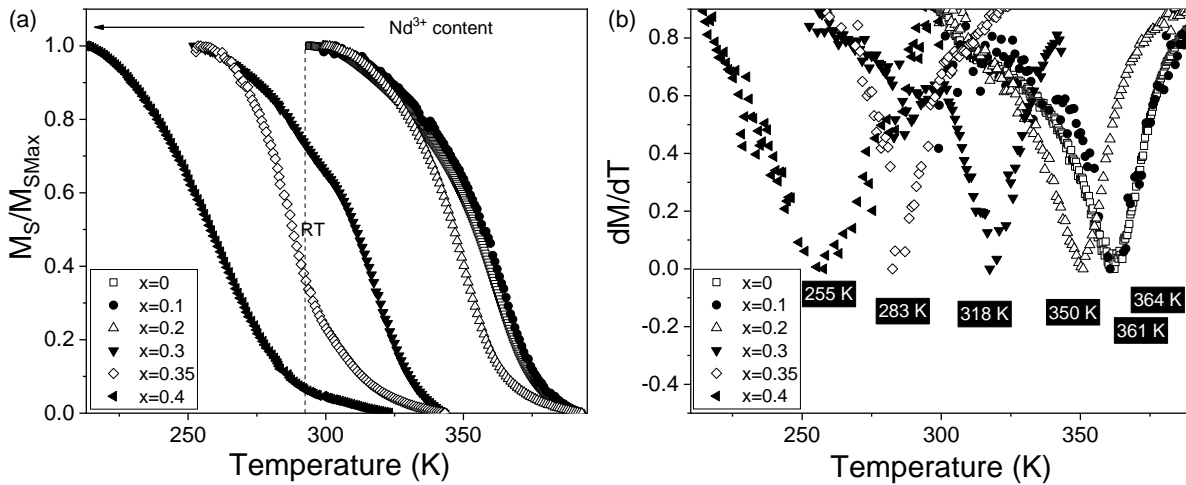


Figura 5.12. Determinación de T_c .

Al observar el gráfico 5.12 donde se determinaron las temperaturas de Curie de las muestras con diferentes concentraciones de neodimio, se observa que la muestra $x=0,35$ es la que tiene una temperatura de Curie alrededor de temperatura ambiente lo cual la hace idónea para trabajar como material magnetocalórico.

5.6. Comportamiento Magnetocalórico

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos mediante magnetometría de muestra vibrante, conociendo sus propiedades magnéticas, su temperatura de Curie se procede a caracterizar el material magnetocalórico $x=0.35$ con las siguientes técnicas.

5.6.1 Cambio de Entropía

En la figura 5.13 se representan las curvas de magnetización isotérmica para la composición $x=0.35$ y se compara con la muestra $x=0$, se realizaron las isothermas tomadas a diferentes temperaturas (cerca a la temperatura de Curie de cada composición), con un campo magnético máximo de 18 kOe (1.8 T). Se puede apreciar que, para las dos composiciones estudiadas las isothermas que están por

debajo de la temperatura de Curie, la magnetización específica (M_s) aumenta en campos bajos, y luego muestra una tendencia a la saturación en campos más altos, como es de esperarse para el orden ferromagnético (FM). Por encima de la temperatura de Curie, se observa un comportamiento lineal de la magnetización específica con la temperatura, que es típico del orden paramagnético (PM). Esencialmente, se observaron transiciones FM-PM en ambas muestras.

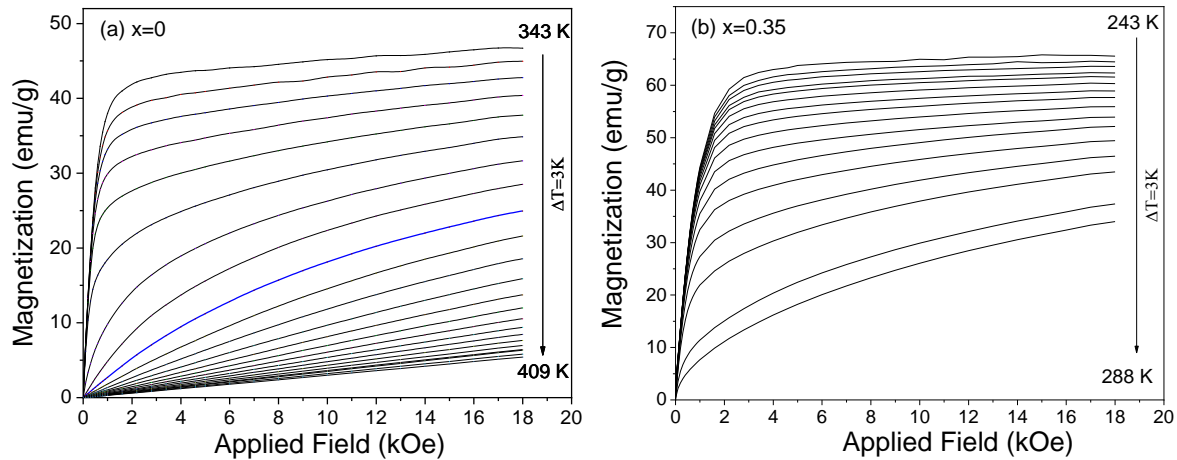


Figura 5.13. Curvas de Magnetización Isotérmicas Obtenidas a Diferentes Temperaturas Alrededor de su T_c para el Sistema a) LNSMO b) $x=0$ y $x=0.35$

Como se puede observar en las curvas de magnetización la curva antes de su T_c alcanza valores altos de magnetización de saturación, en comparación a los que se tenían a temperatura ambiente conforme se va aumentando la temperatura hasta llegar a temperatura ambiente la magnetización va decreciendo como se pudo observar en la figura 5.13 donde se tiene el ciclo de histéresis, teniendo un comportamiento paramagnético.

La interacción ferromagnética en manganitas dopadas está medida por la coexistencia de pares iónicos Mn^{3+} / Mn^{4+} a través del mecanismo de doble intercambio, mientras que la interacción de súper intercambio asociada a la presencia de estos pares catiónicos es responsable de la interacción antiferromagnética en la manganita. Se sabe que ambos mecanismos ocurren, pero no está claro cuál es el dominante, depende del tipo y nivel de dopaje, la técnica de síntesis y procesamiento. Por lo tanto, la magnetización de saturación y T_C dependen directamente de estas interacciones doble y super intercambio.

La disminución observada en la temperatura de Curie y disminución en la magnetización de saturación, se explican por la modificación en la fuerza de la interacción FM entre Mn^{3+} / Mn^{4+} , promovida por cambios en la estructura cristalina (distorsión estructural), y en la cantidad de Mn^{4+} . Cuando el neodimio se introduce

en la estructura cristalina (con un radio iónico menor que el lantano), modifica el ángulo de enlace Mn-O-Mn y descarta la longitud del enlace Mn-O, debilita la interacción de doble intercambio. Por lo tanto, la magnetización de saturación disminuye ligeramente con el aumento de la cantidad de neodimio.

Además, el método de síntesis como la molienda de alta energía induce distorsiones locales en la estructura cristalina, el ángulo Mn-O-Mn disminuye y, esto causa una distribución aleatoria en las interacciones de intercambio magnético y, dando como resultado, la interacción de superintercambio se debilita. Además, el método de molienda de alta energía aumenta las vacantes de oxígeno y, como mecanismo para mantener constante la electro-neutralidad de la manganita, aumenta la cantidad de Mn⁴⁺ y fortalece la interacción FM. Por lo tanto, el cambio de la distancia y ángulo de Mn-O-Mn, asociado a la presencia de defectos (o incluso a tensiones internas) puede explicar la menor contribución antiferromagnética en la muestra estudiada en comparación con la misma muestra sintetizada por otros métodos, donde la cantidad de defectos es presumiblemente menor que en el molino de bolas asistido de alta energía.

El cambio de entropía magnética ΔS_M se determinó indirectamente a partir de las curvas de magnetización isotérmicas que se muestran en la figura 5.13. mediante la relación de Maxwell, según la ecuación 46.

ec. 46.
$$\Delta S_M = \mu_0 \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH$$

Donde T es la temperatura absoluta, μ_0 es la permeabilidad del vacío, M es la magnetización Para resolver la ecuación. 45, la integral se aproximó usando la regla trapezoidal, y la derivada se aproxima usando la diferencial central, por lo que la ecuación para calcular el cambio de entropía queda como.

ec. 47.
$$-\Delta S_M(T, H) = \sum_i^{i_0} \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, H) - M_i(T_i, H)}{T_{i+1} - T_i} \Delta H$$

Donde M_i y M_{i+1} son los valores experimentales de la magnetización específica medida a temperaturas T_i y T_{i+1} , respectivamente, bajo el campo magnético aplicado H.

Después de aplicar la ecuación. 46 a los resultados experimentales de las curvas de magnetización isotérmica medidas a diferentes temperaturas figura 5.13, se obtiene el cambio de entropía inducido magnéticamente isotérmico en función de la temperatura.

5.6.2 Gráficas de Arrot

Se obtuvieron los gráficos de Arrot (H / M vs M^2) que se muestran en la figura 4.6, a partir de las curvas de magnetización isotérmica presentadas anteriormente, estas curvas permiten obtener más información sobre la naturaleza de la transición magnética inducida por el campo. Según el criterio propuesto por Banerjee, la pendiente de las curvas de Arrot proporciona información sobre el orden de la transición magnética, la transición de FM a PM para las dos composiciones, sigue una transición de fase magnética de segundo orden (SOPT), porque las pendientes en la curva de Arrot son positivas, de acuerdo con los resultados deducidos en el análisis de DRX.

Por lo tanto, se espera un ensanchamiento de la curva de entropía magnética para las manganitas dopadas con neodimio.

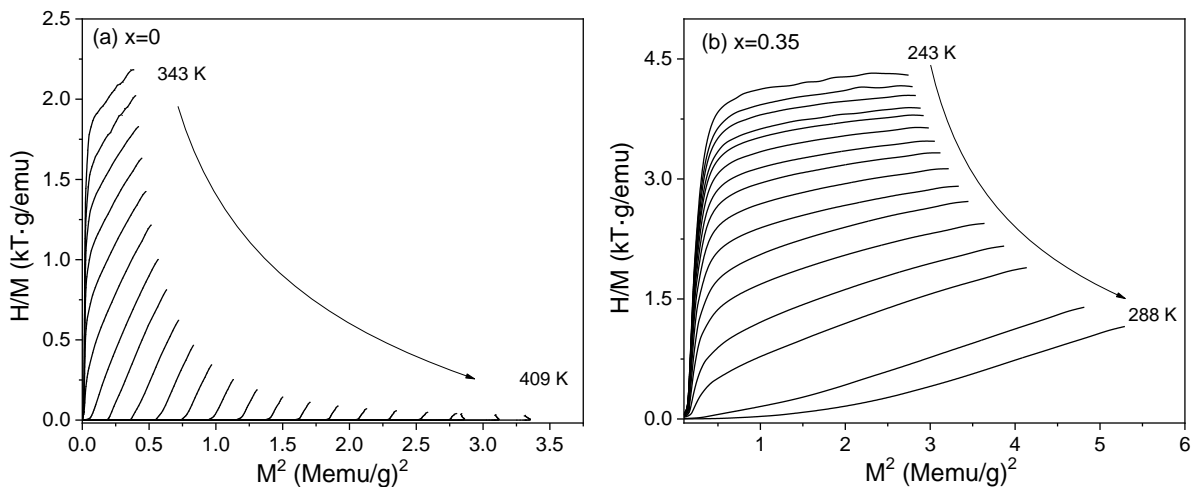


Figura 5.14. Gráficos de Arrot (H / M vs M^2) de las curvas $M(H)$ para los compuestos a) $x=0$ y $x=0.35$.

5.6.3 Variación de Entropía Magnética

En la figura 5.15, se muestra el cambio de entropía magnética en función de la temperatura para muestras con $x = 0$, y 0.2350 , bajo un campo máximo aplicado de 18 kOe .

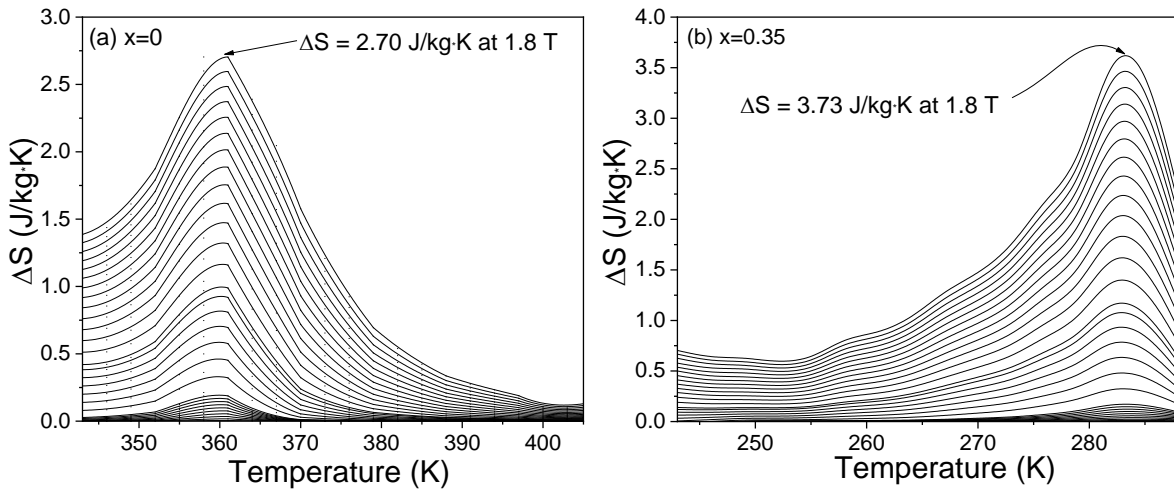


Figura 5.15. Isotermas del Cambio de Entropía en Función de la Temperatura y el Campo Magnético Aplicado (hasta 18 kOe). Para muestra a) $x=0$ y b) $x=0.35$

Como se puede observar en la figura 5.15, las composiciones estudiadas muestran valores de cambio de entropía máximo en el rango de 2.7 y $3.73 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ en un campo magnético aplicado bajo (18 kOe), observando una disminución de la temperatura de trabajo obtenido para la muestra $x=0.35$ cercana a temperatura ambiente al igual se observa un aumento en el cambio de entropía magnética para la muestra $x=0.35$, esto se debe a la incorporación de neodimio. Por lo tanto, los materiales estudiados muestran valores prometedores de entropía magnética para aplicaciones de refrigeración. Este hecho puede atribuirse a un aumento en la contribución vibratoria del cambio total de entropía del sistema, debido al aumento en la concentración de defectos inducidos mecánicamente durante la molienda de alta energía.

Se determinó otro parámetro tecnológico importante que caracteriza el efecto magnetocalórico, el poder de enfriamiento relativo (RCP), que es una medida de la cantidad de calor que se puede transferir entre los depósitos (T_1) foco caliente y (T_2) foco frío. La estimación del RCP proviene de la integración del cambio de entropía isotérmica entre dos temperaturas, T_1 y T_2 , siguiendo la ecuación:

ec. 48.
$$RCP(H) = \int_{T_2}^{T_1} \Delta S(T, 0 \rightarrow H) dT$$

Y, esta ecuación se simplifica para un campo magnético aplicado específico y como una aproximación, siguiendo la expresión:

ec. 49.
$$RCP_{FWHM} = (\Delta S_M)_{max} \delta T_{FWHM}$$

Donde ΔS_{max} es la entropía isotérmica máxima, y δT_{FWHM} es el rango de temperatura correspondiente a tomar el ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) del pico. El RCP de los materiales se calculó y se presenta en la Tabla 9, los cuales confirman unos valores hasta de 100 J/ kg, y observando un incremento de este parámetro en función del campo aplicado, lo cual es esperable, y una variación con el porcentaje de estroncio, a bajos porcentajes de estroncio el RCP es elevado, sin que exista una tendencia clara, debido a que es un parámetro que depende de la altura y anchura de la curva de entropía magnética.

Tabla 9. Datos de Magnetización y Cambio de Entropía en Manganitas Nd.

Nd	T_c	Campo	-ΔS_{MAX}	RCP
(x)	(K)	kOe	(J/K.kg)	(J/ kg)
0	376.5	5	1.04	76.03
		10	1.78	90.02
		15	2.39	137.04
		18	2.7	151
0.2	283.5	5	0.95	110.62
		10	1.89	122.83
		15	2.73	135.52
		18	3.7	181.34

Conclusiones

Del análisis y discusión de los resultados se extraen las siguientes conclusiones:

- Mediante molienda de alta energía y tratamientos térmicos, se lograron sintetizar manganitas de lantano dopadas con diferentes tierras raras (Gd^{3+} , Nd^{3+}), con fórmula general $La_{0.7-x}R_xSr_{0.3}MnO_3$, con un rango de concentración de $0 \leq x \leq 0.2$. y $0 \leq x \leq 0.4$.
- Con el método de difracción de rayos X, se pudieron determinar las fases presentes, en los productos sintetizados, para las muestras dopadas con Nd^{3+} se obtuvo una fase ortorrómbica en todas las composiciones, mientras que para las muestras dopadas con Gd^{3+} se obtuvo una transición de fases de romboédrica a ortorrómbica con el incremento en el nivel del dopante.
- A través del uso de la magnetometría de muestra vibrante y la obtención de los ciclos de histéresis, se obtuvieron su comportamiento magnético de las muestras dopadas con Gd^{3+} y Nd^{3+} . Posteriormente, se evaluó el efecto magnetocalórico, de cada manganita con composición química de interés, determinado a través de la entropía magnética y la capacidad calorífica, además de su temperatura de Curie mediante la determinación de la curva de magnetización frente a temperatura.
- Las muestras mostraron magnetizaciones de saturación en el rango de 23.4-67 emu/g para todas las manganitas sintetizadas, y temperaturas de Curie en el rango de 255 a 376 K, respectivamente. Se observó una disminución en la temperatura de Curie, T_c , con el aumento del nivel de dopaje, lo cual permite controlar dicho parámetro y obtener un material magnetocalórico acorde con su rango de temperatura de trabajo.
- Se determinaron las curvas de Arrot de todas las manganitas sintetizadas, a través del análisis matemático de las curvas isotérmicas magnéticas de cada material. Los resultados confirmaron, las transformaciones de segundo orden para las muestras analizadas.
- El método de síntesis empleado en la síntesis de manganitas de lantano estroncio dopadas con Gd^{3+} y Nd^{3+} se pudo mejorar notablemente la respuesta magnetocalórica de los materiales estudiados, Lo anterior se atribuye a los defectos intrínsecos inducidos durante la molienda. Adicionalmente, los elementos aleantes como dopantes en la manganita.
- La respuesta magnetocalórica para los compuestos dopados con Gd^{3+} para la muestra $x=0.15$ el valor obtenido fue de $3.69 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ y una capacidad de

refrigeración (RC), 35.52 Jkg^{-1} mientras que para la muestra dopada con Nd^{3+} en composición $x=0.35$, el cambio de entropía magnética obtenido fue $(-\Delta S)$, $3.73 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ y la capacidad de refrigeración (RC), 181.3 Jkg^{-1} todas con un campo magnético aplicado de 18 kOe, obteniendo una mejora significativa de las propiedades magnetocalóricas, en valores de temperatura alrededor de la temperatura ambiente, alcanzando valores por encima de otras técnicas de síntesis.

Referencias.

- [1] A. Arrot, J. E. Noakes. 1967. Approximate equation of state of nickel near its critical temperature. *Physical Review Letters* 786-790.
- [2] A. Boudali, M. Driss Khodja, B. Amrani, D. Bourbie, K. Amara, A. Abada. 2009. First-principles study of structural, elastic, electronic, and thermal properties of SrTiO₃ perovskite cubic. *Physics Letters A* 879-884.
- [3] A. Ezaami, E. Sellami-Jmal, I. Chaaba, W. Cheikhrouhou-Kouba. 2016. Effect of elaborating method on magnetocaloric properties of La_{0.7}Ca_{0.2}Ba_{0.1}MnO₃ manganite. *Journal of Alloys and Compounds* 710-719.
- [4] A. Ezaami, N. Oulednasser, W. Cheikhrouhou-Kouba, A. Cheikhrouhou. 2017. Improvement of magnetocaloric properties over a large temperature range in 0.5La_{0.7}Ca_{0.2}Sr_{0.1}MnO₃/0.5La_{0.7}Ca_{0.15}Sr_{0.15}MnO₃ composite. *Journal of Alloys and Compounds* 1-22.
- [5] A. Gómez, E. Chavarriaga, I. Supelano, C. A. Parra, O. Moran. 2018. Evaluation of the magnetocaloric response of nano-sized La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-x}Ni_xO₃ manganites synthesized by auto-combustion method. *American Institute of Physics* 8, 056430.
- [6] A. Gómez, E. Chavarriaga, I. Supelano, C.A. Parra, O. Moran. 2018. Tuning the magnetocaloric properties of La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ manganites through Ni-doping. *Physics Letters A*, 1-36.
- [7] A. K. Pradhan, R. Bah, R. B. Konda, R. Mundle, H. Mustafa, O. Bamiduro, R. R. Rakhimov, Xiaohui Wei, and D. 2008. Synthesis and magnetic characterizations of manganite based composite nanoparticles for biomedical applications. *Journal of Applied Physics* 103-07F704-1.
- [8] A. M. Aliev, A. G. Gamzatov, K. I. Kamilov, A. R. Kaul, N. A. Babushkina. 2012. Magnetocaloric properties of La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ and La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ manganites and their “sandwich”. *Applied Physics Letters* 101,172401.
- [9] A.G. Gamzatov, A.M. Aliev, P.D.H. Yen, K.X. Hau, Kh.E. Kamaludinova, T.D. 2018. Magnetocaloric effect in La_{0.7-x}Pr_xSr_{0.3}MnO₃ manganites: direct and indirect. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 1-12.
- [10] A.M. Bolarín, F. Sánchez, S. Palomares, J.A. Aguilar, G. Torres-Villaseñor. 2007. Synthesis of calcium doped lanthanum manganite by mechanosynthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, 335-340.

- [11] A. El Moez, A. Mohamed, V. Vega, M. Ipatov, A.M. Ahmed, B. Hernando. 2016. Annealing temperature effect on magnetic and magnetocaloric properties of manganites. *Journal of Alloys and Compounds* 394-403.
- [12] A.H. El Sayed, Mahmoud A. Hamad. 2018. Phenomenological Modelling of Magnetocaloric Effect in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 1-5.
- [13] Arrot, A. 1957. Criterion for Ferromagnetism from Observations of Magnetic Isotherms. *Physical Review* 1394-1396.
- [14] Brück, Ekkes. 2005. Developments in magnetocaloric. *Journal of physics D: Applied physics* R381-R391.
- [15] C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, and B. Raveau. 1999. Magnetic phase diagrams of $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ manganites (L=Pr, Sm A=Ca, Sr). *Physical Review B* 12191-12199.
- [16] C. S. Hong, W. S. Kim, N. H. Hur. 2001. Transport and magnetic properties in the ferromagnetic regime of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. *Physical Review B* 092504.
- [17] D. M. Liu, Z. L. Zhang, S. L. Zhou, Q. Z. Huang, X. J. Deng, M. Yue, C. X. Liu, J. X. Zhang and J. W. Lynn. 2016. A pathway to optimize the properties of magnetocaloric $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{P}_{1-y}$ Gey for magnetic refrigeration. *Journal of Alloys and Compounds* 36425.
- [18] D.C. Linh, N.T. Ha, N.H. Duc, L.H. Giang, L.V. Bau, N. Manh, An, S.C. Yu, 2018. Na-doped $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ compounds exhibiting a large magnetocaloric effect near room temperature. *Physica B* 155-160.
- [19] Donald R. Askeland, Pradeep P. Phulé. 2004. *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. México D.F: International Thompson Editores, S.A. DE C.V.
- [20] E. Brück, O. Tegus, D.T.C. Thanh, K.H.J. Buschow. 2006. Magnetocaloric refrigeration near room temperature. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2793-2799.
- [21] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo. 2001. Colossal magneto resistant materials: the key role of phase separation. *Physics Reports* 1-153.
- [22] H. Neves Bez, H. Yibole, A. Pathak, Y. Mudryk, V.K. Pecharsky. 2018. Best practices in evaluation of the magnetocaloric effect from bulk magnetization measurements. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 301-309.

- [23] H.S. Shin, J.E. Lee, Y.S. Nam, H.L. Ju, C.W. Park. 2001. First-order-like magnetic transition in manganite oxide $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. *Solid State Communications* 377-380.
- [24] Hlil, R. Skini· M. Khelifi· E. Dhahri · E. K. 2017. Magnetocaloric-Transport Properties Correlation in $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ -Doped Manganites. *J Supercond Nov Magn* 1-5.
- [25] Hoffmann, Roy L. Johnston and Roald. 1992. Structure-Bonding Relationships in the Laves Phases. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 105-120.
- [26] Hoyos, John, F. Chejne, C. Chaves, J. Velásquez, y A. Hill. 2006. Principios termodinámicos de la refrigeración magnética. *Dyna* 95-105.
- [27] I. A. Lira Hernández, A.M. Bolarín Miró, F. Sánchez De Jesús, C.A. Cortés Escobedo. 2009. Estabilidad térmica de manganitas tipo $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ obtenidas mediante mecano-síntesis. *Superficies y Vacío* 49-56.
- [28] I. A. Lira Hernández, F. Sánchez De Jesús, C. A. Cortés Escobedo, A. M. Bolarín Miró. 2010. Crystal Structure Analysis of Calcium-Doped Lanthanum Manganites Prepared by Mechano-synthesis. *Journal of the American Ceramic Society* 3474-3477.
- [29] I. Walha, M. Smari, T. Mnasri, E. Dhahri. 2018. Structural, magnetic, and magnetocaloric properties of Ag-doped in the $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ compound. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 190-195.
- [30] I. Yeung, R. M. Roshko, G. Williams. 1986. Arrott-plot criterion for ferromagnetism in disordered systems. *Physical Review B* 34-35.
- [31] J. Romero, R. Ferreira, A. De Miguel, M. Romero. 2013. Magnetocaloric effect Are view of the thermodynamic cycles. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 74-82.
- [32] J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. A. Borchers, Q. Huang, A. Santoro. 1996. Unconventional Ferromagnetic Transition in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. *Physical Review Letters* 4046-4049.
- [33] J. Y- Law, V. Franco, L. M. Moreno-Ramírez, A. Conde. 2018. A quantitative criterion for determining the order of magnetic phase transitions using the magnetocaloric effect. *Nature Communications* 1-9.
- [34] J.A. Silva, M.O.S. Xavier, E.J.R. Plaza, J.C.P. Campoy. 2018. A theoretical approach to study the magnetic and magnetocaloric properties in lanthanum manganites. *Journal of Alloys and Compounds* 248-252.

- [35] J.C. Debnath, R. Zeng, J.H. Kim, S.X. Dou. 2010. Improvement of refrigerant capacity of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ material with a few percent Co doping. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 139-144.
- [36] J.M. Román, J. Soto. 2000. Spin waves in canted phases: An application to doped manganites. *Physical Review B* 3300-3315.
- [37] K A Gschneidner Jr, V K Pecharsky and A.O. Tsokol. 2005. Recent developments in magnetocaloric materials. *IOP Science* 1479-1539.
- [38] K. A. Gschneidner, Jr. and V. K. Pecharsky. 1999. Magnetic refrigeration materials. *Journal of Applied Physics* 5365-5368.
- [39] K. H. Ahn, X. W. Wu, K. Liu, and C. L. Chien. 1996. Magnetic properties and colossal magnetoresistance of $\text{La}(\text{Ca})\text{MnO}_3$ materials doped with Fe. *Physical Review B* 15299-15302.
- [40] K. Das, N. Banu, I. Das, B.N. Dev. 2018. Significantly large magnetocaloric effect in polycrystalline $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$ near room temperature. *Physica B: Condensed Matter* 438-441.
- [41] Lee, J. S. 2004. Evaluation of the magnetocaloric effect from magnetization and heat capacity data. *Physic State Solid* 1765-1768.
- [42] L. Li, Y. Yuan, Y. Qi, Q. Wang & S. Zhou. 2017. Achievement of a table-like magnetocaloric effect in the dual-phase $\text{ErZn}_2/\text{ErZn}$ composite. *Materials Research Letters* 67-71.
- [43] M. B. Salamon, M. Jaime. 2001. The physics of manganites: Structure and transport. *Reviews of Modern Physics* 583-628.
- [44] M. Khlifi, E. Dhahri, E.K. Hlil. 2014. Magnetic, magnetocaloric, magneto transport and magnetoresistance properties of calcium deficient manganites $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2-x}\text{MnO}_3$ post-annealed at 800 C. *Journal of Alloys and Compounds* 771-777.
- [45] M. Khlifi, Kh Dhahri, J. Dhahri, E. Dhahri, E. K. Hlil. 2019. Phenomenological modeling of magnetic and magnetocaloric properties in rare earth doped $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$. *Phase Transitions A Multinational Journal* 1-8.
- [46] M. Khondabi, H. Ahmadvand, P. Kameli, P. Aminzadeh, H. Salamati, P. Dasgupta, and A. Poddar. 2015. Magnetocaloric and phase coexistence in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ manganites. *American Institute of Physics* 118, 233908.

- [47] M. Nasri, E. Dhahri & E.K. Hill. 2017. Estimation of the magnetic entropy change by means of Landau theory and phenomenological model in $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{Sb}_2\text{O}_3$ ceramic composites. *Phase Transitions A Multinational Journal* 1-12.
- [48] M. Pękała, K. Pękała, V. Drozd, J.-F. Fagnard, P. Vanderbemden. 2015. Effect of nanocrystalline structure on magnetocaloric effect in manganite composites (1/3) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ / (2/3) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$. *Journal of Alloys and Compounds* 98-104.
- [49] M. Pękała, K. Pękała, V. Drozd, K. Staszkiwicz, J.-F. Fagnard et al. 2012. Magnetocaloric and transport study of poly- and nanocrystalline composite manganites $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$. *Journal of Applied Physics* 112,023906.
- [50] M. S. Anwar, F. Ahmed, G. W. Kim, S.N. Heo, and B.H. Koo. 2013. The Interplay of Ca and Sr in the Bulk Magnetocaloric $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{(0.3-x)}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.1$ and 0.3) Manganite. *Journal of the Korean Physical Society* 1974-1978.
- [51] M. Youssef El Hafidi, A. Boubekri, M. El Hafidi. 2018. Calculation model on magnetocaloric effect (MCE) and relative cooling power (RCP) in composite materials at room temperature. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 500-504.
- [52] M.H. Phan, S.C. Yu, and N.H. Hur. 2005. Excellent magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.25$) single crystals. *Applied Physics Letters* 072504.
- [53] J. Mejía López, A. Mejía López. 2017. Magnetic Properties in Nanostructures. *Rev. Cubana de Física* 80-87.
- [54] M.H. Phan, S.C Yu. 2006. Review of the magnetocaloric effect in manganite materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 325-340.
- [55] M. Pavone, A.B. Muñoz García, A.M. Ritzmann, and E.A. Carter. 2016. First Principles Study of Lanthanum Strontium Manganite: Insights into Electronic Structure and Oxygen Vacancy Formation. *The Journal of Physical Chemistry* 1-11.
- [56] N. Moutis, C. Christides. 2001. Exchange coupling properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ferromagnetic/antiferromagnetic multilayers. *Physical Review B* 094429.

- [57] N. Moutis, I. Panagiotopoulos, M. Pissas, and D. Niarchos. 1999. Structural and magnetic properties of $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x0.33}\text{MnO}_3$ perovskites ($0 < x < 1$). *Physical Review B* 1129-1133.
- [58] N.A. de Oliveira, P.J. von Ranke. 2009. Theoretical aspects of the magnetocaloric effect. *Physics Reports*.
- [59] P. Lampen, N. S. Bingham, M. H. Phan, H. Kim, M. Osofsky et al. 2013. Impact of reduced dimensionality on the magnetic and magnetocaloric response of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. *Applied Physics Letters* 062414.
- [60] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, S.-W. Cheong. 1995. Low Temperature Magnetoresistance and the Magnetic Phase Diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. *Physical Review Letters* 3336-3339.
- [61] P. Zhang, P. Lampen, T.L. Phan, S.C. Yu, T.D. Thanh, N.H. Dan, V.D. Lam, H. Srikanth, M.H. Phan. 2013. Influence of magnetic field on critical behavior near a first order transition in optimally doped manganites: The case of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 1-24.
- [62] R. Skini, M. Khlifi, M. Triki, E. Dhahri, E.K. Hlil. 2015. Magnetocaloric Effect of Perovskite Manganites $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$. *Chemical Physics* 1-15.
- [63] S. Bustingorry, F. Pomiro, G. Aurelio, and J. Curiale. 2016. Second-order magnetic critical points at finite magnetic fields: Revisiting Arrott plots. *Physical Review B* 93, 224429.
- [64] S. M. Yusuf, M. Sahana, K. Dörr, U. K. Rößler, and K.-H. Müller. 2002. Effect of Ga doping for Mn on the magnetic properties of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$. *Physical Review B* 064414.
- [65] S. Mori, C.H. Chen, S-W. Cheong. 1998. Paired and Unpaired Charge Stripes in the Ferromagnetic Phase of $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. *Physical Review Letters* 3972-3975.
- [66] S.C. Paticopoulos, R. Caballero Flores, V. Franco, J.S. Blázquez, A. Conde, K.E. Knippling, M.A. Willard. 2012. Enhancement to the magnetocaloric effect in composites: Experimental validation. *Solid State Communications* 1590-1594.
- [67] Salamon, Myron B. 2001. The physics of manganites: Structure and transport. *Reviews of Modern Physics* 582-625.
- [68] H.S. Maron, C.F. Prutton. 2001. fundamentos de fisicoquímica. México D.F.: Limusa, S.A. DE C.V.

- [69] T. S. Santos, B. J. Kirby, S. Kumar, S. J. May, J. A. Borchers, B. B. Maranville, J. Zarestky. 2011. Delta Doping of Ferromagnetism in Antiferromagnetic Manganite Superlattices. *Physical Review Letters* 167202.
- [70] T.A. Ho, N.T. Dang, T.L. Phan, D.S. Yang, B.W. Lee, S.C. Yu. 2016. Magnetic and magnetocaloric properties in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ exhibiting first order and second-order magnetic phase transitions. *Journal of Alloys and Compounds* 1-33.
- [71] T.A. Ho, N.T. Dang, The-Long Phan, D.S. Yang, B.W. Lee, S.C. Yu. 2016. Magnetic and magnetocaloric properties in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ exhibiting first-order and second-order magnetic phase transitions. *Journal of Alloys and Compounds* 305-312.
- [72] T.A. Ho, S.H. Lim, P.T. Tho, T.L. Phan, S.C. Yu. 2016. Magnetic and magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 1-20.
- [73] Tanabe, H. Wada and Y. 2001. Giant magnetocaloric effect of $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$. *Applied Physics Letters* 3302-3304.
- [74] The-Long Phan, N.T. Dang, T.A. Ho, T.V. Manh, T.D. Thanh, C.U. Jung, B.W. Lee, Anh-Tuan Le, Anh D. Phan, S.C. Yu. 2016. First-to-second-order magnetic-phase transformation in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ exhibiting large magnetocaloric effect. *Journal of Alloys and Compounds* 818-834.
- [75] V Chaudhary, X Chen, R.V Ramanujan. 2018. Iron and Manganese based Magnetocaloric Materials for Near Room Temperature Thermal Management. *Progress in Materials Science* 534.
- [76] V. Dyakonov, F. Bukhanko, V. Kamenev, E. Zubov, S. Baran, T. Jaworska-Golab. 2006. Structural and magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_{3+d}$. *Physical Review* 024418-1 0244-12.
- [77] V. Franco, J.S. Blázquez, J.J. Ipus, J.Y. Law, L.M. Moreno-Ramírez, A. Conde. 2018. Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices. *Progress in Materials Science* 112–232.
- [78] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr. 1997. Giant Magnetocaloric Effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$. *Physical Review Letters* 4494-4497.
- [79] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, A. O. Pecharsky, A. M. Tishin. 2001. Thermodynamics of the magnetocaloric effect. *Physical Review B*. 144406.

- [80] V. Sánchez Alarcos, J. López García, I. Unzueta, J.I. Pérez Landazábal, 2019. Magnetocaloric effect enhancement driven by intrinsic defects in a $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ alloy. *Journal of Alloys and Compounds* 586-592.
- [81] Wang, Shan K. 2000. *Handbook of air conditioning and refrigeration*. New York: McGraw-Hill.
- [82] William D. Callister, Jr. 2007. *Materials Science and Engineering*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- [83] X. Moya, L. E. Hueso, F. Maccherozzi, A. I. Tovstolytkin, D. I. Podyalovskii, C. Ducati. 2012. Giant and reversible extrinsic magnetocaloric effects in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ films due to strain. *Nature Materials* 52-58.
- [84] X. Moya, S. Kar-Narayan, N. D. Mathur. 2014. Caloric materials near ferroic phase transitions. *Nature Materials* 439-450.
- [85] V. Franco. 2017. Magnetocaloric effect: from Materials research to refrigeration, *Science Direct*, 93, 112-232,
- [86] A. K. Jaka. 2015. *Magnetocaloric energy conversion: from theory to applications*, New York Dordrecht London, Springer, 26-35.
- [87] J. R. Gómez. 2013. Estudio de la generación de temperaturas sub ambientales en un proceso termodinámico basado en el efecto magnetocalórico mediante prototipado y análisis termomagnético, Universidad de A Coruña, 12.
- [88] N. Luis. 2016. *Análisis de las características térmicas en estructuras de dos capas*, Ciudad de México: Instituto Politécnico Nacional.
- [89] A. Rodtsmnejsdi. 2011. Magnetocaloric effect in LaSrMnO_3 , *Magnetism a Magnetic Materials*, 323, 2214-2218.
- [90] X. Zhang. 2016. Magnetic and Magnetocaloric properties of nanocrystalline LaSrMnO , *ScienceDirect*, 42, 1476-1481.
- [91] N. Das. 2018. Efecto Magnetocalórico significativamente grande en LaSrMnO , *Physical B: Condensed Matter*, 545, 438-441.
- [92] D. C. Linh. 2018. Na-doped LCMO compounds exhibiting a large magnetocaloric effect near room temperature, *Physica B*, 532, 155-160.

- [93] S. Saha, 2018. Magnetic and magnetocaloric properties in polycrystalline LGBMO compound, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 460, 165-170.
- [94] T. D. Thanh, 2018. Magnetic and magnetocaloric properties in second-order phase transition LKMO and Their composites, *Physica B*, 532, 166-171.
- [95] M. H. Phan, 2007. Review of the magnetocaloric effect in manganite materials, *ScienceDirect*, 308, 325-340.
- [96] T. A. Ho, 2017. Magnetic and magnetocaloric Properties of LaCaCeMO, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 438, 52-59.
- [97] T. L. Phan. 2016. First to second order magnetic phase transformation in LCBMO exhibiting large magnetocaloric effect, *Journal of Alloys and Compounds*, 657, 818-834.