

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO



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

MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

TESIS MAESTRÍA.

“Comportamiento magnetocalórico de manganitas de lantano-calcio dopadas con estroncio”

Para obtener el título de
Maestro en Ciencias de los Materiales.

P R E S E N T A

I.C.M. Cristhian Antonio Taboada Moreno
271740

Directora:

Dra. Ana María Bolarín Miró

Mineral de la Reforma, Hgo., Junio 2020



Mineral de la Reforma, Hgo., a 22 de mayo de 2020

Número de control: ICBI-D064

Asunto: Autorización de impresión de tesis

M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

Por este conducto le comunico que el comité revisor asignado al C. Cristhian Antonio Taboada Moreno, alumno de la Maestría en Ciencias de los Materiales con número de cuenta 271740 se le autoriza la impresión del proyecto de tesis titulado "Comportamiento magnetocalórico de manganitas de lantano-calcio dopadas con estroncio" en virtud de que se han efectuado las revisiones y correcciones correspondientes.

A continuación, se registran las firmas de conformidad de los integrantes del comité revisor

PRESIDENTA	Dra. Marissa Vargas Ramirez
SECRETARIO	Dra. Maria Isabel Reyes Valderrama
VOCAL	Dra. Ana Maria Bolarín Miró.
SUPLENTE	Dr. Juan Hernández Ávila

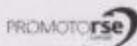
Sin otro particular reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente
 Amor, Orden y Progreso

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
 Director de ICBI



Ciudad del Conocimiento
 Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5
 Colonia Carboneras
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
 Tel. +52 771 7172000 exts. 2270 y 2280, Fax 2109
 aactym_icbi@uaeh.edu.mx



Contenido

Dedicatoria.....	IV
Agradecimientos	V
Resumen.....	VI
Índice de Tablas.....	VII
Índice de Figuras.....	VIII
Capítulo 1. Introducción	1
Antecedentes.....	2
Planteamiento del problema	6
Hipótesis.....	8
Objetivos.....	8
Objetivo General	8
Objetivos Específicos.....	9
Capítulo 2. Marco Teórico	10
2.1. Sistema de refrigeración convencional.....	11
2.2. Sistema de refrigeración magnética	12
2.2.1 El efecto magnetocalórico.....	14
2.2.2 Refrigeración magnética	18
2.3 Materiales magnetocalóricos	20
2.3.1 Características de los materiales magnetocalóricos	20
2.3.2 Transformaciones magnéticas	21
2.4 Manganitas ABO_3	21
2.4.1 Estructuras y transformaciones.....	22
2.5 Cuantificación del efecto magnetocalórico (MCE)	25
Capítulo 3. Desarrollo experimental	28
3.1 Diseño experimental.....	28
3.2 Materiales y reactivos	30

3.3 Instrumentos.....	30
3.4 Ensayos.....	34
Capítulo 4. Resultados y discusión	40
4.1 Síntesis de manganitas de lantano.....	40
4.1.1 Difracción de rayos X	41
4.1.2 Refinamiento Rietveld	44
4.2 Comportamiento magnético de las manganitas.....	45
4.2.1 Magnetometría	45
4.2.2 Temperatura de Curie	46
4.3 Comportamiento magnetocalórico	47
4.3.1 Cambio de entropía.....	47
4.3.2 Gráficas de Arrot	51
4.3.3 Variación de entropía magnética versus temperatura y campo aplicado	53
Conclusiones.....	58
Referencias	60

Dedicatoria

Dedico este trabajo de tesis a mi familia, en especial a mi esposa Perla, mis hijos Diego y Ángel, por ser las personas que siempre han mostrado un apoyo incondicional en mi vida y particularmente, han mostrado un completo apoyo en todo este proceso.

Agradecimientos

Este trabajo de tesis no habría sido posible sin la guía y sobre todo por el apoyo brindado en estos dos años por los doctores Ana María Bolarín y Félix Sánchez, cuyos consejos y experiencia me ayudaron e inspiraron para ser más crítico a poder analizar y encontrarle gusto a la ciencia, gracias a esto se pudo dar terminación a esta etapa, gracias por los consejos brindados, pero sobre todo al ejemplo que me dieron para no desistir y salir adelante en este trabajo de tesis. Les agradezco a mis compañeros y amigos de posgrado, Fernando, Omar, Luis, Pablo, por dar un punto de vista crítico, darme muchas opiniones, y sobre permitirme aprender de su habilidades y conocimientos ya que gracias a todo ello pude mejorar este trabajo de tesis, se agradecen todos los ratos de ocio y charlas amenas en el laboratorio, gracias por todo el apoyo y la enseñanza brindada.

Le doy gracias a mi familia, que me apoyo en todo momento en esta etapa de mi vida, gracias a mis padres Víctor, Lourdes por darme las bases para afrontar la vida y siempre apoyarme en todas mis decisiones, les agradezco a mis hermanos Erick, Deysi, Víctor, Alexis por brindarme consejos y el gran apoyo que recibí de ellos, a mi esposa Perla por ser mi incondicional, nunca dejarme solo en toda esta aventura, apoyándome primero a retomar los estudios y ahora a hacer un posgrado, muchas gracias por toda la paciencia para conmigo, gracias a mis hijos Ángel y Diego, que gracias a ellos sigo creciendo como persona, dándome nuevas lecciones de vida y brindarme un abrazo o una palabra de aliento cuando más se necesitaba, a mi suegro Ernesto por sus múltiples charlas de aliento y sobre todo por introducirme de nuevo al deporte, ya que es una inspiración para estar mejor tanto física como mentalmente.

Resumen

Las manganitas tipo ABO_3 , particularmente las dopadas con metales alcalinotérreos (Ca^{2+}), (Sr^{2+}), $La_{1-x}Ca_xSr_yMnO_3$, son materiales de gran interés por sus extraordinarias propiedades tecnológicas, particularmente por su posible aplicación en refrigeración magnética. El objetivo de esta tesis fue analizar el comportamiento magnetocalórico de compuestos tipo $La_{0.7}Ca_{0.3-x}Sr_xMnO_3$, los cuales se sintetizaron mediante molienda de alta energía durante 5 h, asistida con tratamiento térmico hasta 1100 °C. Mediante DRX se corroboró la síntesis de manganitas perovskita con estructura cristalina tipo ortorrómbica y romboédrica, con distintas concentraciones de dopante. La magnetometría de muestra vibrante demostró el orden paramagnético a temperatura ambiente con bajas concentraciones de estroncio, hasta 0.1 y ferromagnéticas para concentraciones mayores a 0.1 todo a temperatura ambiente, de igual manera se obtuvieron las temperaturas de Curie (T_c) entre 243 K a 342 K, siendo la manganita $La_{0.7}Ca_{0.2}Sr_{0.1}MnO_3$ la que presentó mejores resultados ya que su T_c se encuentra dentro de temperatura ambiente. Mediante magnetometría de muestra vibrante, se obtuvieron las isothermas magnéticas alrededor de la T_c , para las diferentes composiciones. Su análisis permitió calcular el efecto magnetocalórico, a través de la determinación del cambio de entropía magnética ($-\Delta S$), la cual varió entre 1.22 a 7.43 $Jkg^{-1}K^{-1}$, en las diferentes concentraciones y la capacidad de refrigeración (RC), la cual se obtuvo en el rango de 60.80 a 93.29 $J kg^{-1}$. El incremento en el nivel de dopaje (x), produce un aumento en la temperatura de Curie, pero una disminución tanto en el cambio de entropía magnética como en la capacidad de refrigeración, se pudo determinar que la composición ($x=0.1$) es la que presenta mejores propiedades.

Índice de Tablas

Tabla I. Radios iónicos de los iones de interés, extraídos del trabajo de Shannon [38], para el sitio A.	24
Tabla II. Materiales de Partida	30
Tabla III. Equipos utilizados	30
Tabla IV. Pesos moleculares de elementos de partida.	36
Tabla V. Pesos moleculares de reactivos.	36
Tabla VI. Valores de refinamiento de Rietveld de patrones de difracción de rayos X de polvos recocidos ($\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) para diferentes valores de x ($0 \leq x \leq 0.2$, $\Delta x = 0.05$).....	44
Tabla VII. Valores experimentales de la temperatura de Curie (T_c), el cambio de entropía magnética ($-\Delta S_{\text{max}}$) y la potencia de enfriamiento relativa (RCP) de los compuestos $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ con x que varía de 0 a 0.2, bajo diferentes campos magnéticos.....	55

Índice de Figuras

Figura 1.1. Diagrama de fases electrónicas y magnéticas de series de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	5
Figura 2.1. Sistema de refrigeración convencional.	12
Figura 2.2. Ciclo de Maxwell para un sistema de refrigeración magnética a temperatura ambiente.....	13
Figura 2.3. Esquema del funcionamiento de un sistema de refrigeración magnética.	13
Figura 2.4. Representación esquemática del efecto magnetocalórico, cuando se aplica un campo magnético variable a un material.	14
Figura 2.5. Diagrama S-T muestra la existencia del efecto magnetocalórico. Las líneas sólidas representan la entropía total en dos campos magnéticos diferentes: La flecha horizontal muestra el cambio de temperatura adiabática y la flecha vertical muestra el cambio de entropía magnética cuando el campo magnético cambia [42].....	16
Figura 2.6. Ciclo de refrigeración magnética.	19
Figura 2.7. Representación gráfica de una celda unitaria de del tipo perovskita	23
Figura 2.8. Esquema del doble intercambio y de las configuraciones electrónicas.....	25
Figura 3.1. Diagrama del desarrollo experimental	28
Figura 3.2. Molino de alta energía, SPEX 8000D Mixer/Mill.	31
Figura 3.3. Horno tubular de tres zonas Lindberg/Blue.	32
Figura 3.4. Difractómetro Inel Equinox.....	33
Figura 3.5 Magnetómetro de muestra vibrante (VSM).....	34
Figura 3.6. Mezcla de precursores.....	35
Figura 3.7 Rampa de calentamiento para tratamiento térmico.	38
Figura 3.8. Tratamiento térmico de los polvos de manganita.	38
Figura 4.1. DRX de polvos de partida ($\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{SrO}$) molidos durante 5h para obtener $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ con una variación desde 0 a 0.2, tratado térmicamente a 1100°C durante 2 h.....	41

Figura 4.2. Estructuras de manganitas a) LCM con estructura ortorrómbica b) LCSM con estructura romboédrica.	43
Figura 4.3. Ciclo de histéresis.....	45
Figura 4.4. Determinación de temperatura de Curie del sistema $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, para concentraciones de Sr $x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$	47
Figura 4.5. Curvas de magnetización isotérmicas obtenidas a diferentes temperaturas alrededor de su T_c para el sistema $\text{La}_{0.7-x}\text{Ca}_x\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	50
Figura 4.6. Gráficos de Arrot (H / M vs M^2) de las curvas M (H) para los compuestos $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ con (a) $x = 0$, (b) $x = 0.05$, (c) $x = 0.1$ y (d) $x = 0.15$	52
Figura 4.7. Isotermas del cambio de entropía en función de la temperatura y el campo magnético aplicado (hasta 18 kOe).....	53
Figura 4.8. Cambio de entropía isotérmica inducida magnéticamente, por debajo de 18 kOe, en función de la temperatura para los compuestos $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ con x que varía de 0 a 0.20.	56

Capítulo 1. Introducción

La Ciencia de los Materiales se caracteriza por su relación entre: desempeño, composición, microestructura, síntesis, procesamiento y caracterización de materiales, de manera que se puedan desarrollar, estudiar, fabricar y mejorar nuevos materiales [1] todo esto asistido con un proceso de producción controlado, para su aplicación en materiales con propiedades específicas, donde estos materiales se comporten de un modo eficiente de acuerdo a los estudios y necesidades que se requieren.

En este trabajo de tesis se abordará, el estudio, la síntesis, (en materiales cerámicos avanzados, especialmente en manganitas tipo perovskita) y en su caracterización para su posible uso como material magnetocalórico, en sistemas de refrigeración magnética, todo esto con la finalidad de que estos sistemas puedan reemplazar en un futuro cercano, a los sistemas convencionales de compresión-expansión de un gas, mediante procesos de magnetización-desmagnetización de un material que presente efecto magnetocalórico [2].

El interés en el estudio y desarrollo de nuevos materiales magnetocalóricos para la refrigeración magnética radica en sus ventajas tanto medioambientales (evitar el uso de gases de efecto invernadero), como de eficiencia energética, la utilización de este tipo de materiales en ciclos termodinámicos podría lograr un aumento considerable de la eficiencia respecto a los sistemas convencionales [3].

En las últimas décadas se han estudiado a profundidad las fases de Laves de tierras raras (TR) en conjunto con el gadolinio (incluyendo sus aleaciones) [4] como materiales magnetocalóricos, por tener intrínsecamente el efecto magnetocalórico, sin embargo, estos materiales son difíciles de procesar, tienen altos costos de producción, son altamente reactivos con la atmósfera oxidante y presentan temperaturas de trabajo alejadas de temperatura ambiente [5]. Para disminuir o eliminar estos problemas, se han estudiado ampliamente las manganitas con estructura del tipo perovskita, las cuales son fáciles de procesar, muestran gran estabilidad química en atmósfera oxidante (puesto que se trata de óxidos), así como alta resistividad eléctrica, que es favorable para la disminución del calentamiento provocado por las corrientes de Eddy. Además, las manganitas poseen una histéresis térmica y magnética más pequeña que cualquier aleación basada en tierra rara y metal de transición 3d [6]. Adicionalmente, la temperatura de operación del material, en la cual presenta el efecto magnetocalórico más intenso, se puede modificar mediante control del procesamiento y dopaje con metales en un amplio

rango de temperaturas de 100-375 K, lo cual incrementa el rango de operación en estos materiales. Estas características hacen que las manganitas sean consideradas como materiales magnetocalóricos y puedan ser usadas en la refrigeración magnética [7].

Antecedentes

El efecto magnetocalórico (EMC) explica como es el comportamiento térmico de un material cuando se le aplica un campo magnético variable [8]. El EMC es intrínseco a todos los materiales magnéticos y esto se debe al acoplamiento de la subred magnética con el campo magnético [9]. El efecto magnetocalórico EMC es considerado como el proceso en el cual se tiene una variación de entropía del subsistema magnético [10].

En 1997 V.K. Pecharsky y K.A. Gschneidner Jr. Estudiaron nuevos materiales teniendo una buena respuesta magnetocalórica alrededor de temperatura ambiente, gracias a esto la refrigeración magnética ha llamado la atención, para ser una alternativa más eficiente y eco-amigable [11].

La refrigeración magnética tiene sus bases sobre el efecto magnetocalórico (EMC) esto para poder reemplazar los procesos convencionales de compresión y expansión de gases, por un proceso de magnetización y desmagnetización de un material magnetocalórico [12].

Cuando un material magnético presenta un calentamiento y enfriamiento se debe a que el material está sometido a una variación de campo magnético, en este caso se trata de un material ferromagnético trabajando cerca de su temperatura de orden magnético (Temperatura de Curie) [2]. 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. [13]. Al ser un proceso reversible, el material ferromagnético se enfría a medida que la entropía magnética se incrementa.

Los primeros materiales empleados como materiales magnetocalóricos, fueron los materiales metálicos a base de gadolinio, debido a que presentan un efecto magnetocalórico muy elevado, siendo capaces de elevar la temperatura del material de 4 a 5 grados por cada Tesla que se le aplica [11]. De manera paralela, la combinación con tierras raras (TR), las fases de Laves [4], se han analizado ampliamente, debido a sus grandes propiedades que estos presentan al ser dopadas con tierras raras y algunos metales alcalinos o alcalinotérreos [14].

Sin embargo, muchos de los materiales MC metálicos [15], los más estudiados hasta el momento, presentan una temperatura de Curie (temperatura en la que el efecto magnetocalórico es más eficiente) muy alejada de la temperatura ambiente, su rango de aplicación es muy estrecho, su tendencia a combinarse con el oxígeno del ambiente y su elevado costo [15], ha promovido el estudio de materiales, especialmente los cerámicos, como una alternativa viable respecto a las aleaciones metálicas, ya que evitan muchos de los problemas que presentan los metales, especialmente aquellos que se relacionan con sus efectos ecológicos, su costo y la interacción con el medio oxidante del ambiente.

Entre todos los cerámicos, las manganitas son interesantes, especialmente las del tipo ABO_3 , que poseen una estructura perovskita, las cuales al ser dopadas con metales alcalinos o alcalino-térreos y el uso de técnicas de procesamiento tal como la molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico, permiten modular su temperatura de transición en el rango desde 250 hasta 350 K, presentan alta resistencia eléctrica, adecuada conductividad térmica, son inertes al ambiente oxidante, fáciles de procesar, económicos y eco-amigables.

Se han realizado numerosas investigaciones en referencia al estudio de las manganitas ($AMnO_3$, A=tierra rara), no precisamente enfocadas en sus propiedades magnetocalóricas, sino por sus extraordinarias propiedades magnéticas y electrónicas [16], tales como la magnetorresistencia colosal [17] y la inducción de cambios estructurales por aplicación de campos magnéticos [5], a las que se le suma su efecto magnetocalórico [18].

La sustitución de posiciones A por un catión divalente, que ocupan los elementos de tierras raras con valencia 3^+ , promueve la conversión de Mn^{3+} en Mn^{4+} , para mantener la neutralidad iónica del compuesto, lo cual genera movilidad en los electrones ubicados en los orbitales eg, que se relaciona con el comportamiento ferromagnético (FM) entre los cationes del manganeso de acuerdo al modelo de doble intercambio (DI), el cual explica las propiedades magnéticas y de transporte tan especiales que presentan las manganitas [19]. Esta interacción también se puede activar por la generación de vacancias de oxígeno durante el proceso de síntesis (típico de molienda de alta energía), dando lugar a manganitas de lantano deficientes de oxígeno, que por mantener la electroneutralidad del material, se propicia la existencia de valencia mixta Mn^{3+} y Mn^{4+} , y por lo tanto, el comportamiento ferromagnético [20].

Las manganitas en condiciones ideales, son materiales antiferromagnéticos (AF) por el modo en que sus espines o momentos magnéticos se encuentran ordenados en la estructura (antiparalelos) que genera una interacción de super-intercambio entre los cationes Mn^{3+} vía el ion diamagnético O^{2-} ($Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{3+}$), por lo que el procesamiento puede afectar a las mismas [21]. Del mismo modo, al ser dopados,

las interacciones magnéticas responsables de este comportamiento (en este caso del tipo doble intercambio), están muy afectadas por aspectos estructurales, por lo tanto, se puede modular esta interacción, como consecuencia algunas de sus propiedades magnéticas, tales como la temperatura de Curie (T_c), mediante el incremento del ángulo de enlace $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$, que regulan las interacciones magnéticas.

La sustitución se puede realizar en dos posiciones del sistema $AMnO_3$, sustituyendo la tierra rara (A) o sustituyendo directamente al Mn, la primera es muy favorable para la mejora de las propiedades, debido a que modifica la interacción de super-intercambio, y si selecciona adecuadamente el tipo de dopaje y el nivel de dopaje, se puede modular la T_c para obtener un valor por encima de la temperatura ambiente. Si se sustituyen posiciones de Mn por cationes magnéticos, como el Fe^{3+} , no tan sólo modifica la interacción de doble intercambio, sino que genera nuevas interacciones que han demostrado que en general, disminuyen la interacción del DI, disminuye la temperatura de Curie y generan estados de supresión del ferromagnetismo a temperatura ambiente [22] [23].

Algunos autores han analizado la sustitución de Mn^{3+} por cationes diamagnéticos, como el Zn^{2+} [22] observaron que el $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{0.95}Zn_{0.05}O_3$ dopado con Zn tiene un valor de T_c similar al compuesto sin dopar, [9], cuando realizaron las mediciones magnéticas se observó que el dopaje con Zn afecta drásticamente las propiedades magnéticas y reduce el valor de T_c [24], cuando se investigó el EMC en $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.85}Zn_{0.15}O_3$, se observó un gran cambio de entropía magnética ($\Delta S_M = 3.2 \text{ J/kg K}$ bajo un campo magnético de (ΔH) de 45 kOe). Recientemente, [25] [26], confirmaron que el dopaje con Zn^{2+} promueve la disminución de la T_c de la $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-x}Zn_xO_3$ con el dopaje con Zn^{2+} de 245 a 70 K al incrementar x desde 0 a 0.1. Un análisis que utiliza el criterio de Banerjee de los resultados experimentales para la magnetización en función de la temperatura y el campo magnético indica que la transformación de fase magnética de primer a segundo orden ocurre en una composición de umbral de $x = 0.06$, que es respaldada por las curvas del cambio de entropía normalizado con respecto a la temperatura reducida.

Es por lo anterior, que los antecedentes apuntan hacia el estudio de manganitas con la sustitución de las tierras raras para aplicaciones como materiales magnetocalóricos [27].

De entre todas las manganitas, las de lantano dopada con calcio, de fórmula general $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, son una de las que despiertan mayor interés por sus propiedades electrónicas y magnéticas, además por su sencillo procesamiento, económicas y con posibilidad de modular muchas de sus propiedades [20]. De acuerdo a Schiffer [60], las manganitas de lantano dopadas con calcio presentan un rango de comportamientos magnéticos que dependen mucho del método de procesamiento

y del nivel de dopaje, tal como se aprecia en la figura 1.1, lo cual brinda amplio campo de aplicación de este tipo de materiales. De acuerdo a la figura 1.1, entre todas las manganitas de lantano dopadas con calcio, destacan las que son dopadas en el rango de concentración de calcio desde 0.18 hasta 0.5, representan una buena oportunidad para su aplicación como magnetocalórico, puesto que muestran comportamiento ferromagnético y una temperatura de Curie entre 170 a 250 K, según este autor. Sin embargo, el empleo de la molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico puede promover modificaciones estructurales que afecten en las propiedades magnetocalóricas, específicamente a la T_c , pues esta técnica ha demostrado que produce cambios en la solubilidad de sistemas cerámicos, por lo que es viable esperar cambios en las propiedades generadas por este método de síntesis [20].

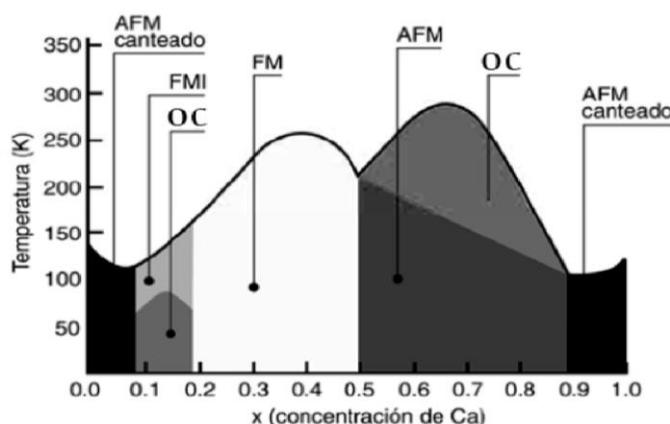


Figura 1.1. Diagrama de fases electrónicas y magnéticas de series de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ [60].

Numerosos autores [1,4,7] han encontrado que las interacciones ferromagnéticas más fuertes se presentan a valores de sustitución $x=0.3$, lo cual corresponde a una relación de Mn^{4+}/Mn^{3+} de $3/7$, con valores superiores o inferiores de esta relación, las interacciones dominantes son $Mn^{3+}-Mn^{3+}$ y $Mn^{4+}-Mn^{4+}$, suprimiendo ligeramente el efecto ferromagnético. Para esta misma composición, se reportan valores más elevados de T_c , en el rango de 350 a 370 K, especialmente para la dopada con Ca^{2+} , si se disminuye mucho su tamaño de partícula (por debajo del crítico para monodominio), lo cual se relacionan con sus interacciones FM que son muy fuertes, así como su gran intervalo de porcentajes. Adicionalmente, se ha observado, que la transición de fase ferromagnética FM-paramagnética de esta manganita tan particular, está acompañada con cambios estructurales discontinuos, denominados transición de fase magnética de primer orden (FOMT, por sus siglas en inglés (first-order magnetic phase transition) [9]. Este tipo de transiciones de primer orden, pueden perjudicar el efecto MC, se logra generar en las manganitas transición de

fase magnética de primer orden, se mejoran el carácter magnetocalórico, lo cual se puede realizar de dos maneras, mediante dopaje de sustituciones del La y del Mn, o mediante disminución del tamaño de partícula por debajo del diámetro crítico donde se logrará un comportamiento superparamagnético [29].

La sustitución con Ba^{2+} y Pb^{2+} disminuye ligeramente la T_c hasta 340 K sin embargo, son igualmente interesantes para aplicaciones magnetocalóricas [30].

La manganita de mayor interés desde el punto de vista de investigación y tecnológico, para aplicaciones magnetocalóricas, hasta el momento, es la $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$, porque su temperatura a la cual muestra magnetorresistencia colosal y efecto magnetocalórico está cerca de la temperatura ambiente (250-265 K), su cambio de temperatura adiabático (ΔT_{adia}) puede alcanzar entre 2-4 K para cambios de campo magnético entre 2 a 4 kOe [31] y adicionalmente, su T_c se puede modular fácilmente hasta alcanzar temperatura ambiente mediante co-dopaje con Ba, Sr o Pb [32] [18, 25].

El co-dopaje de la $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ con elementos alcalinos monovalentes, puede inducir un aumento en iones Mn^{4+} en comparación con la sustitución con elementos alcalino-térreos [32], lo cual conllevaría a un incremento en la interacción magnética de superintercambio, además, desplaza la T_c hacia valores cercanos a 300 K, muy recomendable para sus aplicaciones, con ello, incrementa su conductividad mixta, disminuyendo la resistividad de la manganita, lo cual no es aconsejable para aplicaciones en refrigeración magnética.

Ho y colaboradores. [29] demostraron que la sustitución de posiciones A en la $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ con sodio, mediante reacción en estado sólido, en pequeñas proporciones (máximo 0.09 % at de Na) incrementa la temperatura de Curie de la manganita desde 255 a 271 K, para niveles de dopaje con sodio (x) de 0 a 0.09, respectivamente. Adicionalmente, hallaron un valor máximo de cambio de entropía de ($|\Delta S_{max}|$) de 7-8 J $kg^{-1}K^{-1}$ y una capacidad relativa de enfriamiento (RCP) de 232-236 J/kg para niveles de dopaje de x igual a 0.03 a 0.09, en un intervalo de campo magnético $\Delta H = 40$ kOe, lo cual es un campo aplicado bastante elevado para una aplicación industrial.

Planteamiento del problema

Los sistemas de refrigeración convencionales, a base de compresión-expansión de gases, son sistemas de suma importancia tanto a nivel industrial como doméstico, debido al impacto que tienen sobre la posibilidad de controlar la temperatura de los sistemas cerrados, tales como en conservación de alimentos, refrigeración de motores, climatización de espacios en zonas muy cálidas [33].

Pese a que su uso es muy amplio, estos sistemas de refrigeración presenta numerosas desventajas, baja eficiencia de refrigeración (del 5 al 10%), [33] generando mucha pérdida de energía, los dispositivos son muy grandes y producen mucho ruido (mecánico) y finalmente, pero no menos importante, para su funcionamiento utilizan gases como CFC y HFC que promueven el efecto invernadero, por lo tanto, son sistemas no eco-amigables [34].

Con el fin de disminuir los efectos negativos de la refrigeración convencional, desde hace unos años, se han realizado numerosos esfuerzos por el desarrollo de sistemas de refrigeración que minimicen las problemáticas que presenta la refrigeración convencional, surgiendo como una alternativa, la refrigeración magnética. Los sistemas de refrigeración magnética que se han desarrollado hasta el momento, emplean como materiales magnetocalóricos el gadolinio y sus aleaciones, logrando eficiencias de refrigeración entre el 30 y 60 %, lo cual redonda en un ahorro de energía del 30%, además permite el uso de dispositivos muy pequeños y es una tecnología eco-amigable, ya que no emplea ningún tipo de gas [35].

Es por lo anterior, que la refrigeración magnética con el uso de nuevos materiales EMC tiene una amplia oportunidad para mejorar los sistemas de refrigeración, disminuir los costos y disminuir el impacto ambiental, además de que son menos ruidosos y voluminosos. El problema reside en la disponibilidad de los materiales que presentan el fenómeno magnetoeléctrico y, por lo tanto, los responsables de la eficiencia del ciclo de refrigeración.

Los materiales sobre los cuales se han realizado más investigaciones son aleaciones a base de gadolinio, a pesar de que son materiales caros por ser combinaciones de tierras raras en muchas ocasiones, muy difíciles de procesar, debido a su tendencia a combinarse con átomos del ambiente (oxidación) [36].

Otros materiales magnetocalóricos presentan rangos de temperatura muy estrechos que no generan la eficiencia de refrigeración adecuada, el rango de temperatura de trabajo a la cual el efecto magnetoeléctrico es óptimo se encuentra muy alejado de la temperatura ambiente o son inestables en las condiciones de trabajo [11], perdiendo su capacidad de refrigeración con el tiempo. Adicionalmente, la gran mayoría de los materiales magnetocalóricos desarrollados hasta el momento, muestran dicho efecto sólo a campos elevados tales como 50 kOe, lo cual no es práctico, ya que implica disponer de dispositivos de gran tamaño (electroimanes) para generar dicho campo. Es por lo anterior que existe una necesidad de investigar materiales potenciales que presenten EMC evitando las desventajas mencionadas en párrafos anteriores.

En este contexto, se deben enfocar los esfuerzos de investigación sobre materiales que sean fáciles de procesar, con elevada estabilidad química, escasa interacción

con el medio ambiente y con elevada resistividad eléctrica para evitar su calentamiento por la generación de corrientes de Eddy y que presenten efecto magnetocalórico alrededor de la temperatura ambiente, y de preferencia que dicho efecto se produzca en un rango de temperatura amplio para extender el campo de aplicaciones. Los materiales que por sus antecedentes cumplen con las expectativas planteadas, son las manganitas, y específicamente las manganitas de lantano dopadas con metales alcalino-térreos. Es por lo anterior, que en este trabajo de tesis se explorará el efecto de diferentes niveles de dopaje sobre una manganita de lantano, material que se ha mostrado como prometedor por: sus características magnetocalóricas, su temperatura de Curie y su estructura cristalina.

Hipótesis

La molienda de alta energía empleada para la síntesis de manganitas de lantano calcio dopadas con estroncio pueden promover un gran desorden de espines magnéticos que redundará en una mejora de las propiedades magnetocalóricas, ya que incrementará el ΔS_M .

Adicionalmente, la presencia de estroncio como dopante modificará las propiedades magnetocalóricas y la temperatura de Curie del material, permitiendo mejorar sus propiedades.

Objetivos

Objetivo General

Evaluar el comportamiento magnetocalórico de manganitas de lantano calcio dopadas con diferentes concentraciones de estroncio ($\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $0 < x < 0.4$, $\Delta x = 0.05$), sintetizadas mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico, a través de la determinación de sus propiedades magnetocalóricas, particularmente el cambio de entropía magnética (ΔS_M) y poder de refrigeración (RC), para su posible aplicación como material magnetocalórico en sistemas de refrigeración magnética.

Objetivos Específicos

- Obtener manganitas de lantano dopadas con calcio, con fórmula general $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, mediante molienda de alta energía y tratamiento térmico.
- Determinar la composición química y la estructura cristalina de los productos sintetizados, mediante Difracción de Rayos X (DRX) y Refinamiento mediante el método Rietveld.
- Evaluar el efecto magnetocalórico, mediante magnetometría de muestra vibrante, para la obtención del cambio de entropía magnética (ΔS_M) y la capacidad refrigerante (RC), observar que concentración tiene las mejores propiedades para poder co-dopar.
- Obtener manganitas de lantano-calcio dopadas con estroncio, con fórmula general. $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ mediante molienda de alta energía y tratamientos térmicos. El rango de concentración de co-dopaje será de $0 \leq x \leq 0.2$ con incrementos de $\Delta x=0.05$.
- Determinar la composición química y la estructura cristalina de los productos sintetizados, mediante Difracción de Rayos X (DRX) y Refinamiento mediante el método Rietveld.
- Evaluar el efecto magnetocalórico, mediante magnetometría de muestra vibrante, para la obtención del cambio de entropía magnética (ΔS_M) y la capacidad refrigerante (RC).

Capítulo 2. Marco Teórico

El efecto magnetocalórico (EMC) es un efecto intrínseco que presentan algunos materiales magnéticos, y que consiste en una respuesta térmica de los materiales cuando se someten a un campo magnético variable [14]. Este efecto se puede cuantificar como el cambio reversible de temperatura que experimenta el material cuando la variación del campo se realiza en un proceso adiabático.

Cuando un material magnético presenta un calentamiento y enfriamiento se debe a que el material está sometido a una variación de campo magnético, en este caso se trata de un material ferromagnético trabajando cerca de su temperatura de orden magnético (Temperatura de Curie). 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. [13]. Al ser un proceso reversible, el material ferromagnético se enfría a medida que la entropía magnética se incrementa.

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 [37].

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 [31]. Con base en el efecto magnetocalórico es posible la construcción de refrigeradores magnéticos 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 [38].

2.1. 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 [33].

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 [39], 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 [40].

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 [33].

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 [41]. 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 [41].

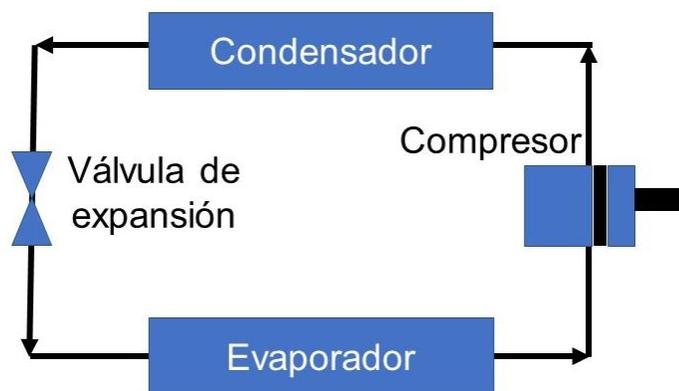


Figura 2.1. Sistema de refrigeración convencional.

2.2. 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 [37], 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) [42].

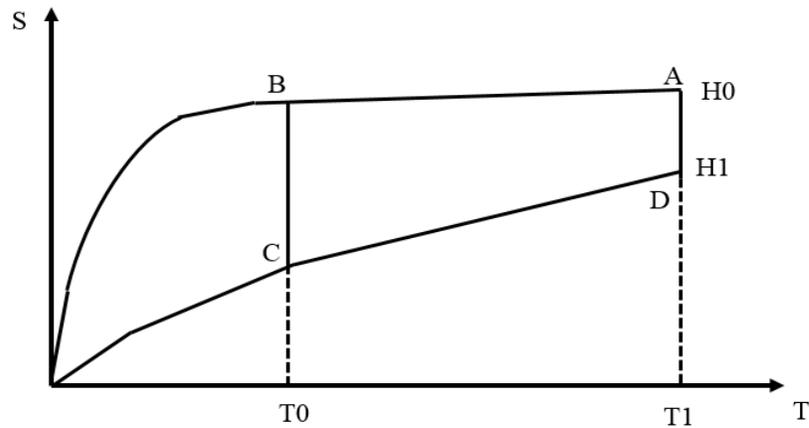


Figura 2.2. Ciclo de Maxwell para un sistema de refrigeración magnética a temperatura ambiente.

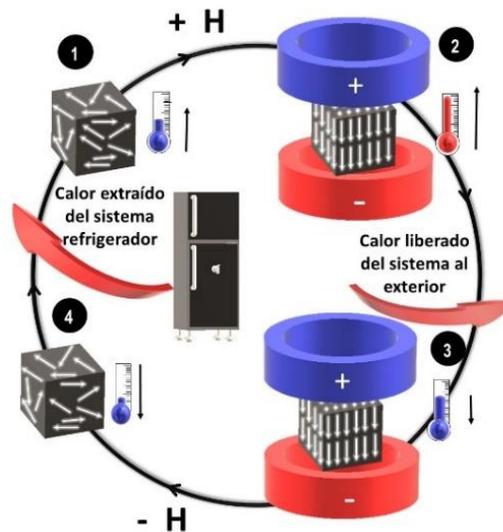


Figura 2.3. Esquema del funcionamiento de un sistema de refrigeración magnética.

2.2.1 El efecto magnetocalórico

El efecto magnetocalórico es un fenómeno magneto-termodinámico en el cual ocurre un cambio de temperatura en un material magnético cuando este es expuesto a un campo magnético variable. Esto se conoce como cambio de entropía magnética adiabática. 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 [13]. Al ser un proceso reversible, el material ferromagnético se enfría a medida que la entropía magnética se incrementa, se puede observar su representación en la figura 2.4.

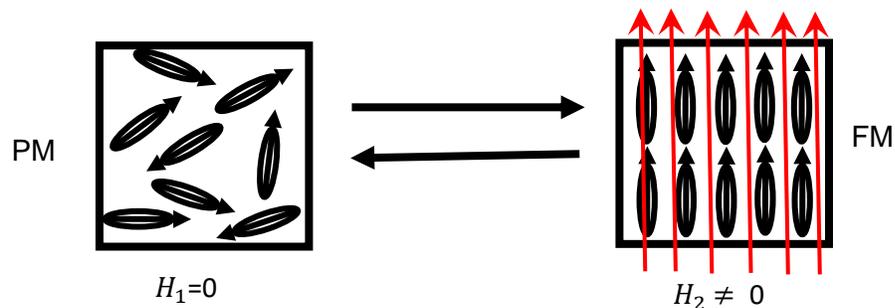


Figura 2.4. Representación esquemática del efecto magnetocalórico, cuando se aplica un campo magnético variable a un material.

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 más importantes para determinar el efecto magnetocalórico son, composición química, estructura cristalina y el estado magnético del material. Algunos factores extrínsecos que pueden influir para determinar el EMC son, temperatura, presión, magnitud de cambio del campo magnético. Es importante saber cómo algunos cambios en la composición química, en la estructura cristalina afectan el comportamiento magnético de los materiales [43]. 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 [44]. Generalmente, debido a sus momentos magnéticos, elementos y compuestos de tierras raras.

2.2.2 termodinámica del efecto magnetocalórico

Para tratar de entender un poco más el EMC se tiene que ver desde el punto de vista termodinámico, para ello es necesario conocer la entropía total de trabajo cuando el material se encuentra dentro del campo magnético de trabajo. La entropía total de un material magnético está compuesta por las contribuciones de la red cristalina (S_{red}), de los electrones conductores (S_{el}), de los momentos magnéticos atómicos (S_{mag}) y del núcleo atómico (S_{nuc}). La contribución del núcleo en el efecto magnetocalórico se ignora, ya que solo es importante a temperaturas muy bajas. Una aproximación a la entropía total del material puede escribirse como:

$$S(T, P, H) = S_{el}(T, P, H) + S_{mag}(T, P, H) + S_{red}(T, P, H) \quad (\text{ec. 2.1})$$

Cuando un material magnetocalórico es sometido a un campo magnético cambiante $\Delta H = H_F - H_i$ todo esto a presión constante (donde H_F campo magnético final y H_i campo magnético inicial), pueden ocurrir dos procesos diferentes. El primero es el proceso isotérmico que ocurre cuando el campo magnético es cambiante pero el material permanece conectado a los alrededores (disipador de calor/ reservorio de calor) y, por lo tanto, permanece a temperatura constante. En este proceso la entropía de un sólido magnético cambia por:

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = (S(T)_{HF} - S(T)_{Hi})_T \quad (\text{ec. 2.2})$$

Donde $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ es el cambio de entropía magnético.

En el segundo caso se presenta un proceso adiabático que ocurre cuando el campo magnético es modificado pero el material es aislado de los alrededores y por lo tanto la entropía total del sólido permanece constante. La temperatura de un material magnético es sustituida por:

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = (T(S)_{HF} - T(S)_{Hi})_S \quad (\text{ec. 2.3})$$

Donde $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ es el cambio de temperatura adiabática.

Por lo tanto, ΔT_{ad} y ΔS_M son las dos características principales del efecto magnetocalórico, ambas son funciones de la temperatura inicial, T_0 , y el cambio de campo magnético, ($\Delta H=H_F-H_i$) [42].

Cuando el campo magnético se aplica adiabáticamente en un proceso reversible, el EMC puede ser visualizado como una diferencia isoentrópica entre los estados inicial y final de las funciones correspondientes $S(T)_H$ como se representa en la figura 2.5 con la flecha horizontal. Cuando el campo magnético es aplicado isotérmicamente el EMC puede ser visualizado como una diferencia isotérmica entre los estados inicial y final de las funciones correspondientes $S(T)_H$ como se observa en la figura 2.5 con la flecha vertical.

En la figura 2.5 se observa que al aumentar el campo magnético se incrementa el orden magnético disminuyendo la entropía, resultado que el $\Delta S_M(T, \Delta H)$ sea negativo y por lo tanto el $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ va a ser positivo haciendo que el material magnetocalórico se caliente. Los signos de $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ y $\Delta S_M(T, \Delta H)$ corresponden inversamente cuando el campo magnético se reduce [42].

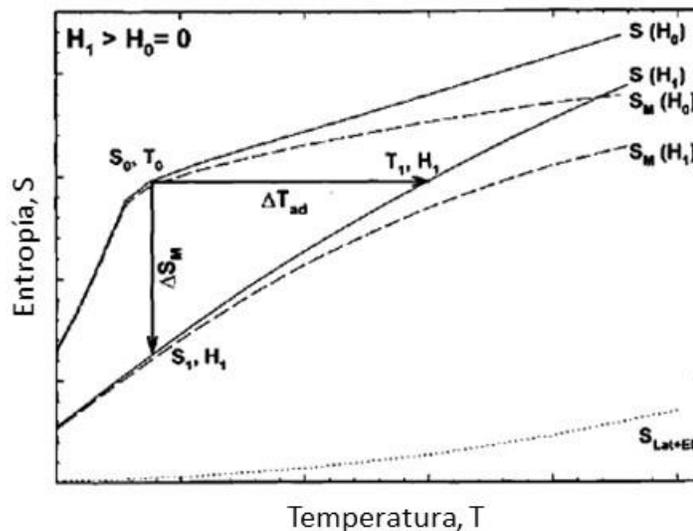


Figura 2.5. Diagrama S-T muestra la existencia del efecto magnetocalórico. Las líneas sólidas representan la entropía total en dos campos magnéticos diferentes: La flecha horizontal muestra el cambio de temperatura adiabática y la flecha vertical muestra el cambio de entropía magnética cuando el campo magnético cambia [42].

Si la magnetización y la entropía son funciones continuas de la temperatura y el campo magnético, entonces el cambio de entropía isobárico-isotérmico se puede relacionar a la magnetización (M), la intensidad de campo magnético (H), y la temperatura absoluta (T) usando las relaciones de Maxwell [11].

$$\left(\frac{\partial S_M(T,H)}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_{H'} \quad (\text{ec. 2.4})$$

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

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_{H_1}^{H_F} dS_M(T, H)_T = \int_{H_1}^{H_F} \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H dH \quad (\text{ec. 2.5})$$

La ecuación (2.5) 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 [42].

El uso de esta ecuación es equivalente a calcular el área entre las isotermas magnéticas a temperaturas cercanas [45]:

$$\left(\frac{\partial S(T,H)}{\partial T}\right)_H = \left(\frac{C(T,H)}{T}\right)_H \quad (\text{ec. 2.6})$$

Combinando la ecuación (2.4) y la ecuación (2.6) que se describe a continuación se tiene como resultado la siguiente ecuación:

$$TdS = T \left(\frac{\partial S(T,H)}{\partial T}\right)_H dT + T \left(\frac{\partial S(T,H)}{\partial H}\right)_T dH \quad (\text{ec. 2.7})$$

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

$$dT(T, H) = -\left(\frac{T}{C(T,H)}\right)_H = \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H dH \quad (\text{ec. 2.8})$$

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 (2.8).

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = \int_{H_1}^{H_F} dT(T, H) = - \int_{H_1}^{H_F} \left(\frac{T}{C(T, H)} \right)_H \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (\text{ec. 2.9})$$

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 [46].

2.2.2 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 [34].

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 [47].

En la refrigeración magnética se tiene un procedimiento para enfriar por debajo de la temperatura ambiente. Las etapas se esquematizan en la figura 2.6.

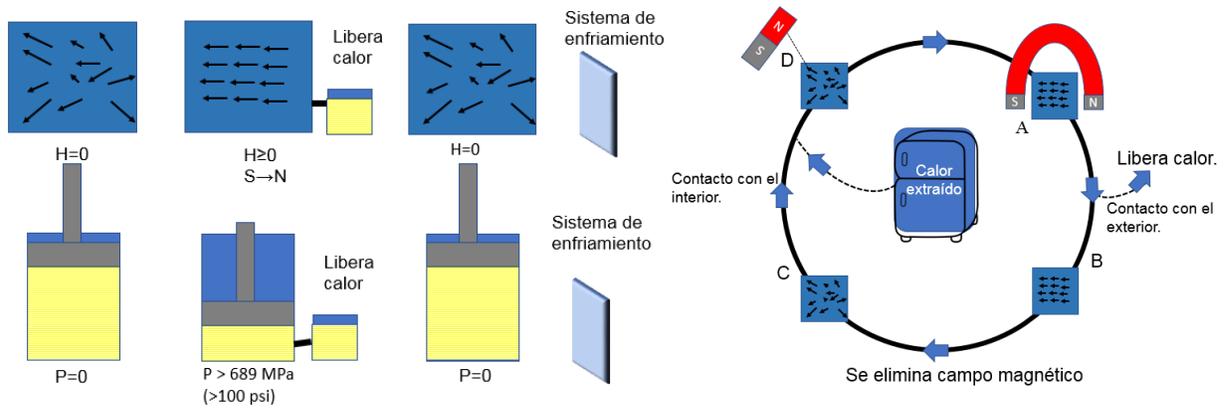


Figura 2.6. Ciclo de refrigeración magnética.

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 $H=0$ [48].

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 [37] 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.

2.3 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 [31].

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.

2.3.1 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 [49]).

Para poder ser un material magnetocalórico, se tiene que ser primeramente un material magnético, tener transiciones de fases (paramagnético \leftrightarrow ferromagnético), tener una temperatura de Curie cercana a la temperatura donde el material va a trabajar, ya que cerca de temperatura de Curie es donde se tiene el mayor incremento de cambio de entropía magnética.

2.3.2 Transformaciones magnéticas

Las corrientes eléctricas crean campos magnéticos en algunos materiales, existen materiales naturales o fabricados que crean campos magnéticos, los campos creados por los materiales surgen de dos fuentes atómicas, los momentos angulares orbitales y los de spin de los electrones, que al estar en movimiento experimentan fuerzas externas mediante un campo aplicado.

Todo material está compuesto por átomos que contienen electrones. Un campo magnético aplicado actúa siempre sobre los electrones, esto da origen al efecto llamado diamagnetismo. Este es un efecto que depende solamente del movimiento de los electrones [50].

A nivel atómico, la superposición de los momentos magnéticos aportados por los electrones al átomo o molécula da un momento magnético resultante, cuando hay un momento neto atómico o molecular los momentos magnéticos tienden a alinearse con el campo aplicado, dando lugar al efecto del paramagnetismo.

2.4 Manganitas ABO_3

Las manganitas (también llamadas óxidos de manganeso) con fórmula general ABO_3 , donde A representa los elementos de tierras raras trivalentes como el La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Tb, Y, etc., y se pueden dopar A' representa a los iones alcalinotérreos divalentes como Sr, Ca, Ba y Pb o también los iones Na^{1+} , K^{1+} , Ag^{1+} , etc [7]. 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 [10].

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 [31].

Un factor que define el valor del EMC en las manganitas es la correlación cuantitativa entre las distintas valencias de los iones de manganeso Mn^{3+} y Mn^{4+} 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 $Mn^{3+}/Mn^{4+} \approx 7:3$ [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 Mn^{4+} [50]. Generalmente, el gran cambio de entropía magnética de las manganitas tipo perovskita se origina

principalmente de la variación del doble intercambio de los iones Mn^{3+} y Mn^{4+} , además el fuerte acoplamiento spin-red también juega un rol importante [52].

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 [53].

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 [54].

2.4.1 Estructuras y transformaciones

Su estructura cristalina puede describirse en términos de 3 capas mixtas AO_3 de empaquetamiento cúbico compacto que generan huecos octaédricos O_6 entre ellas. Los cationes B más pequeños se ubican en estos huecos octaédricos O_6 quedando hexacoordinados y los cationes A más voluminosos que forman el empaquetamiento compacto junto con el oxígeno, quedan a su vez dodecacoordinados, alojados en los huecos generados entre ocho unidades octaédricas vecinas BO_6 unidos por los vértices.

La base de la estructura está formada por octaedros de oxígeno conectados por los vértices. En los espacios entre los octaedros se encuentra el sitio A (Pr, Ca, Sr, esferas negras) y en el centro de los octaedros está el sitio del Mn (sitio B). La estructura perovskita ideal es cúbica, es decir con octaedros de oxígeno regulares (las tres distancias Mn-O iguales) y ángulos de ligaduras Mn-O-Mn de 180° . Sin embargo, este tipo de estructura está casi ausente entre las manganitas, siendo el $CaMnO_3$ el único compuesto donde la simetría cúbica ha sido observada. Por el contrario, las manganitas presentan grandes distorsiones estructurales que afectan fuertemente las propiedades magnéticas y de transporte [58].

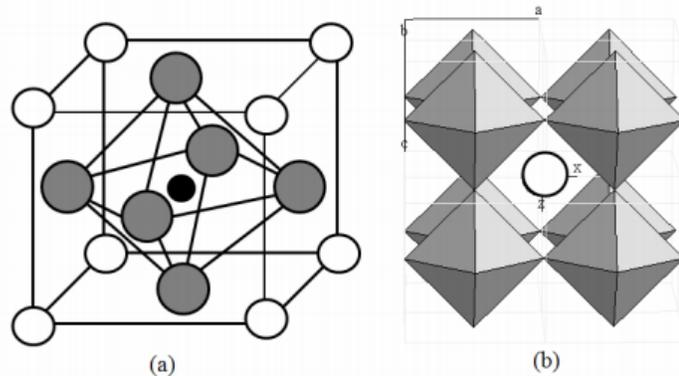


Figura 2.7. Representación gráfica de una celda unitaria de del tipo perovskita [19].

Los cationes B son los más pequeños (en negro) se encuentran rodeados por los aniones O^{2-} (en gris) formando un octaedro BO_6 contenido en la celda cúbica en cuyas aristas se encuentran los cationes más voluminosos A (en blanco). en la figura 2.7 inciso (b) se pueden observar las ocho celdas vecinas, con las que se ilustra el sitio en el que quedan los cationes A dodecacoordinados.

La estructura perovskita ideal es cúbica pero este tipo de estructura está casi ausente entre las manganitas, sin embargo, uno de los factores más importantes que determina las distorsiones de la perovskita es el radio iónico de los cationes del sitio A, r_A . La formación de los octaedros MnO_6 deja un espacio bien determinado para este sitio. Si se considera una estructura compacta formada por esferas rígidas, cuyo radio es el radio iónico de los iones (r_B y r_O para el sitio B y para el O^{2-} , respectivamente), en el caso de la perovskita cúbica [55] se satisface que:

$$lA - 0 = \sqrt{2lB - 0} \quad (\text{ec. 2.10})$$

Donde:

$lA - 0 = r_A + r_O$ y $lB - 0 = r_B + r_O$ son las distancias del oxígeno a los cationes A y B respectivamente.

Esto significa que el cociente definido como:

$$t = lA - 0 = \sqrt{2lB - 0} \quad (\text{ec. 2.11})$$

Es igual a uno ya que se obtiene una celda de simetría cubica, para la perovskita. El parámetro t_F se conoce como factor de tolerancia ya que es un indicador de la desviación de las longitudes de enlace entre catión y anión, y su expresión general toma la forma:

$$t = \frac{(r_A)+r_0}{\sqrt{2}(r_B)+r_0} \quad (\text{ec. 2.12})$$

En la ecuación anterior los radios iónicos de los sitios A y B fueron ya reemplazados por sus valores medios, ya que en estos sitios se pueden encontrar cationes de distinta especie.

Tabla I. Radios iónicos de los iones de interés, extraídos del trabajo de Shannon [38], para el sitio A.

Ión	Sitio que ocupa	Radio iónico (Å)
La³⁺	A	1.216
Ca²⁺	A	1.180
Mn³⁺	B	0.645
Mn⁴⁺	B	0.530
O²⁻	O	1.40

2.4.2 Interacciones magnéticas de doble intercambios

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 [25] [18].

La interacción del doble intercambio es descrita como la transferencia de un electrón del Mn^{3+} hacia un Mn^{4+} con la interacción del O^{2-} . Todo esto es posible cuando el spin del Mn^{3+} y Mn^{4+} , se alinean, dando lugar a un estado ferromagnético y conductor, como se muestra en la figura 2.8. La magnitud de este intercambio depende del ángulo relativo entre espines vecinos.

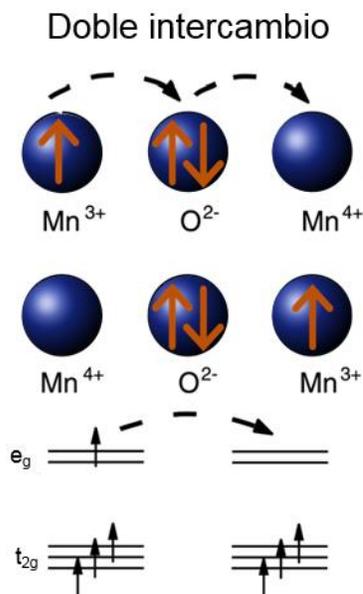


Figura 2.8. Esquema del doble intercambio y de las configuraciones electrónicas.

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.

2.5 Cuantificación del efecto magnetocalórico (MCE)

El EMC puede ser cuantificado por técnicas directas o calculado por técnicas indirectas a partir de los datos medidos de magnetización o de la capacidad calorífica, ambas en función de la temperatura y el campo magnético aplicado. Para poder hacer mediciones directas siempre vamos a involucrar las temperaturas de la muestra T_0 y T_F con campos magnéticos H_0 y H_F , donde los subíndices 0 y F designan al campo magnético inicial y final. El cambio de temperatura adiabática es determinado como la diferencia entre T_0 y T_F , para una dada T_0 y un cambio de magnetización $H_f - H_0$ [60].

Las mediciones directas del efecto magnetocalórico, solo dan el cambio en la temperatura adiabática, en cambio la experimentación permite hacer mediciones indirectas que permiten el cálculo tanto de $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ como de $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ mediante mediciones de la capacidad calorífica, o mediciones de magnetización. La

magnetización medida experimentalmente en función de la temperatura y el campo magnético provee $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ después de la integración de la ecuación 2.5, ha sido sugerida como una técnica correcta para la rápida obtención de datos de cambio de entropía magnética.

Las técnicas de medición directas e indirectas tienen ventajas y desventajas. [42][61]. Las mediciones directas necesitan de mucho tiempo de análisis y son difíciles de realizar con pequeños intervalos de temperatura.

Para hacer un análisis general de los errores es difícil, ya que el error estimado es comúnmente basado en la comparación de los datos obtenidos de un material estándar. Si el aparato de medición directa no está calibrado apropiadamente, o si el material no está propiamente preparado para su medición, se tienen grandes errores experimentales, especialmente si los valores de son grandes (>10 K). El campo magnético debe cambiar tan rápido como sea posible. Esto puede causar problemas si los materiales estudiados son conductores débiles (este es casi siempre el caso porque los materiales magnéticos cerca de su temperatura de ordenamiento magnético tienen baja conducción térmica) [62].

Las técnicas de medición indirectas proporcionan resultados prácticamente en cualquier intervalo de temperatura. Sin embargo, se necesita de un procesamiento experimental de los datos que estén implicados antes de que el EMC pueda ser calculado. Las técnicas indirectas permiten un análisis del error a medida que la precisión de los datos experimentales (capacidad calorífica o magnetización) sea conocida [63].

Es importante mencionar que para poder determinar ΔS_M se deben de usar los datos de magnetización por medio de la relación $\Delta S_M = \int (\partial M / \partial T) dH$ ya que es efectiva para compuestos con transiciones de segundo orden. Sin embargo, existe mucha controversia sobre el uso de esta relación para determinar el cambio de entropía isotérmica en compuestos con transiciones de fase de primer orden [64].

Para las mediciones de magnetización isotérmicas son realizadas normalmente de la siguiente manera: se determina la temperatura de Curie de la muestra, se lleva a la temperatura mínima que se desea medir, la temperatura T_i se establece y la intensidad del campo magnético se incrementa de cero hasta H_{max} en pasos fijados. En cada paso la magnetización es medida con temperatura y campo fijos. Una vez que H_{max} es alcanzado el campo es llevado de nuevo a cero y la temperatura va incrementando de cierto valor ΔT a una temperatura $T_i + \Delta T$ y el proceso de incrementar el campo hasta H_{max} se repite. El proceso se repite para cada temperatura hasta que se alcanza la temperatura máxima [65].

De estas mediciones de magnetización isotérmicas el cambio de entropía magnética puede ser calculado integrando la relación de Maxwell quedando:

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \int_{H_1}^{H_F} \left(\frac{\delta M(T, H)}{\delta T} \right)_H dH \quad (\text{ec. 2.13})$$

Debido a que las mediciones son realizadas a intervalos medidos de temperaturas, puede ser calculada numéricamente usando:

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \sum_i \left(\frac{M\left(T + \left(\frac{\Delta T}{2}\right) H_i\right) - M\left(T - \left(\frac{\Delta T}{2}\right) H_i\right)}{\Delta T} \right) \Delta H_i \quad (\text{ec. 2.14})$$

En la cual ΔH es la suma de ΔH_i $M(T + \Delta T/2, H_i)$ y $M(T - \Delta T/2, H_i)$ representan los valores de la magnetización en un campo magnético H_i a las temperaturas $T + \Delta T/2$ y $T - \Delta T/2$ respectivamente [46].

Capítulo 3. Desarrollo experimental

En este apartado se describe el desarrollo experimental que se llevará a cabo para alcanzar cada uno de los objetivos planteados en este protocolo, y que se engloba en el objetivo general de obtener un material magnetocalórico, con buenas propiedades magnetocalóricas.

3.1 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 siguió en el desarrollo experimental de la tesis se presenta en la figura 3.1.

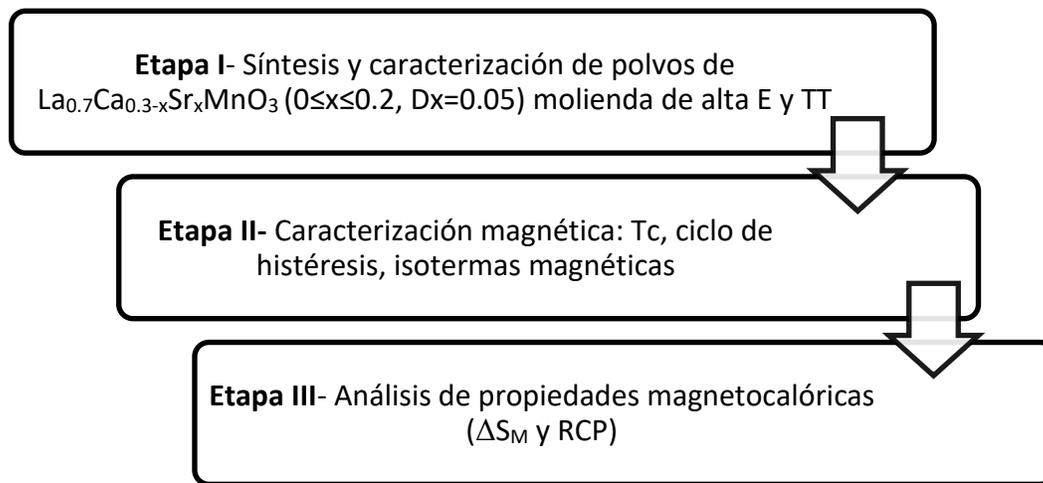


Figura 3.1. Diagrama del desarrollo experimental

La metodología experimental se dividió en tres etapas.

En la primera etapa se realizó la síntesis y caracterización de los polvos de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$), primeramente, 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, para sacar sus ciclos de histéresis, temperaturas de Curie (T_c), al igual que sus isotermas magnéticas.

Finalmente, en la última 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 cual fue la mejor composición, para poder ser usada en un sistema de refrigeración magnética.

Evidentemente, las técnicas de síntesis, procesamiento y caracterización a utilizar, dependen de lo que se desea sintetizar, obtener o de las propiedades que se requieren evaluar. El equipo que se empleó para la síntesis, tal como se ha descrito en el diagrama de flujo, es la molienda de alta energía, asistida con tratamientos térmicos a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por dos horas, para completar el método de síntesis.

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 y calcular el tipo y la cantidad de las diferentes fases, haciendo posible evaluar los cambios o transformaciones, durante las distintas etapas del proceso de síntesis. La magnetometría de muestra vibrante se utilizará para medir las propiedades magnéticas de la fase ferromagnética, y en conjunción con la magnetometría de muestra vibrante permite evaluar si existe un acoplamiento en el estado del material.

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

3.2 Materiales y reactivos

Para la síntesis de polvos de manganitas, del sistema $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, se utilizarán los reactivos (precursores) mostrados en la Tabla III, en la cual se especifican sus propiedades más relevantes. Tal como se puede observar, se emplearon 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 II. Materiales de Partida

Reactivo	Pureza %	Peso molecular (g/mol)	Marca
Óxido de calcio (CaO)	99.99	56.08	Sigma-Aldrich
Óxido de estroncio (SrO)	99.9	103.62	Sigma-Aldrich
Óxido de Manganeso (Mn ₂ O ₃)	99.0	157.87	Sigma-Aldrich
Óxido de Lantano (La ₂ O ₃)	99.99	325.81	Sigma-Aldrich

3.3 Instrumentos

Se enlistan en la Tabla III los equipos utilizados para la síntesis y caracterización de los compósitos, 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 III. 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.

3.3.1 Equipos de síntesis

a continuación, se describen los equipos que se utilizarán durante el transcurso de esta tesis.

Molino de alta energía

Los molinos de alta energía son sistemas electromecánicos constituidos por un motor eléctrico y elementos mecánicos para producir movimientos cíclicos y suministrar energía cinética a los medios de molienda y los reactivos, adicionalmente cuentan con un dispositivo de control que regula el tiempo de molienda. La molienda o activación superficial, se realiza en el interior de los viales que contienen las bolas y los reactivos, los viales son sujetos en prensas móviles y son agitados energícamente de manera cíclica, describiendo trayectorias en el espacio parecidas a un ocho o el signo infinito durante un intervalo de tiempo determinado.

La energía proporcionada mediante este tipo de molienda es suficiente para lograr ciertas reacciones y transformaciones en estado sólido. Así también, es posible utilizar la molienda de alta energía como un proceso facilitador de la reacción en estado sólido, activando superficialmente las partículas de los precursores, con la finalidad de disminuir la temperatura y/o tiempo requerido para la difusión. El modelo de molino empleado es el mixer/mill 8000D, marca Spex Sample Prep.



Figura 3.2. Molino de alta energía, SPEX 8000D Mixer/Mill.

Horno eléctrico de mufla tubular

Un horno eléctrico de mufla tubular es un dispositivo de calentamiento eléctrico, utilizado para realizar tratamientos térmicos, purificación y síntesis de materiales en un laboratorio. Este horno está constituido por: una cavidad cilíndrica o tubo, fabricada con un material refractario, un sistema de calentamiento conformado por

resistencias eléctricas en forma de serpentines incrustados en una matriz térmicamente aislante y por un controlador electrónico de temperatura. Con lo anterior se logra hacer un tratamiento térmico con atmósfera controlada, en este caso, atmósfera oxidante (aire).

El horno tubular se utilizó para tratar térmicamente a las muestras con la finalidad de proporcionar la energía suficiente para obtener la fase granate a partir de los polvos molidos. El horno utilizado fue un horno tubular de tres zonas marca Lindberg/Blue.



Figura 3.3. Horno tubular de tres zonas Lindberg/Blue.

3.3.2 Equipos de caracterización

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

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.

El difractor utilizado es un Inel Equinox, 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 difractor Inel Equinox y consta de:

- Generador de rayos X Siemens K 710H, Potencia 3 kW.
- Tubo de rayos X de Cu tipo FK 60-04 x 12.
- Goniómetro vertical Bragg-Bretano automático con detector de centelleo.
- Monocromador secundario de grafito en entrada del detector.
- Salida digital de datos.



Figura 3.4. Difractor Inel Equinox.

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 [41]. Para el presente trabajo se empleó el magnetómetro de muestra vibrante marca Micro Sense, modelo EV7.



Figura 3.5 Magnetómetro de muestra vibrante (VSM).

3.4 Ensayos

Para llevar a cabo los ensayos de las manganitas, primeramente, se realizaron cálculos estequiométricos ya que son de gran importancia, ya que bajo las condiciones de trabajo se necesitan sintetizar 5g de polvo, obtenidos los cálculos y pesos de cada precursor.

El siguiente paso es hacer una molienda de alta energía durante cinco horas, esto es para darle energía a los precursores y puedan formar la fase deseada de manganita de las formas LCM y LCSM.

Ya que la molienda de alta energía no da la suficiente energía para formar las fases deseadas, se procedió a realizar un tratamiento térmico a 1100 °C, durante tres horas, esto con la finalidad de proporcionar la energía necesaria para formar las fases de interés.

Teniendo los materiales sintetizados y con tratamiento térmico, se procede a realizar difracción de rayos X para observar si las fases están formadas, esto se ayuda con refinamiento Rietvel, para cuantificar las fases.

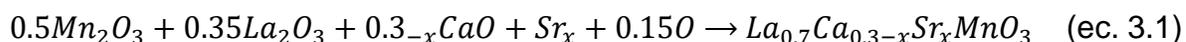
Con los resultados de difracción de rayos X y teniendo certeza de que se obtuvieron las fases de manganita, se procede a realizar magnetometría de muestra vibrante, para determinar ciclos de histéresis, temperaturas de Curie y barridos de isothermas.

Con los datos obtenidos mediante magnetometría posteriormente mediante las ecuaciones de Maxwell se procede a cuantificar el cambio de entropía magnético de las muestras, con las ecuaciones de Arrot se ve cambio de transiciones de fases.

3.3.1 Cálculos estequiométricos

Para la obtención de polvos magnetocalóricos se utilizaron mezclas estequiométricas de Mn_2O_3 , CaO , 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 reacción:



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

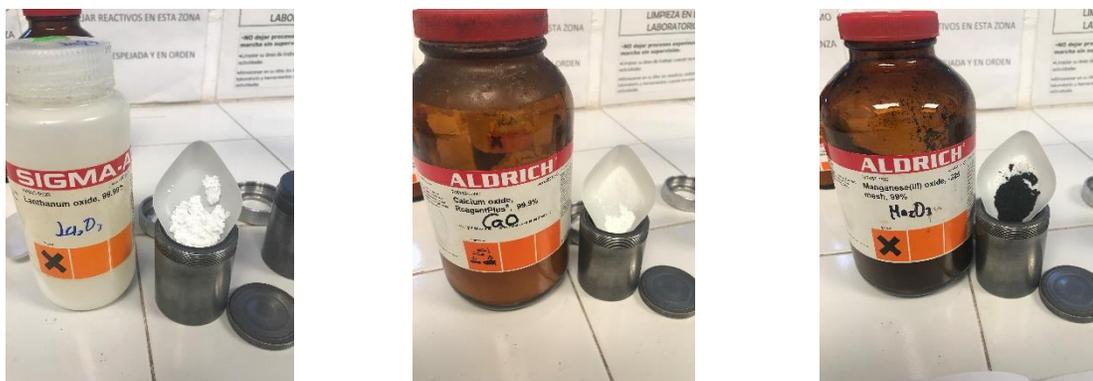
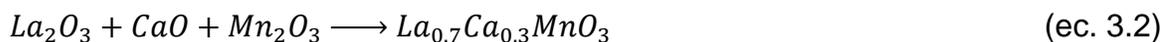


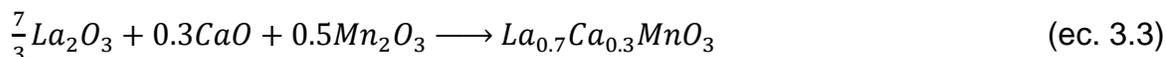
Figura 3.6. Precursores empleados: polvos de óxidos.

Teniendo la reacción que se muestra en la ecuación 3.1, 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 LCMO:



Se iguala estequiometricamente:



Para sintetizar 5g de LCMO igualada la ecuación con ayuda de los pesos moleculares de cada uno de los reactivos se obtiene el PM de la primera manganita (LCMO).

Tabla IV. Pesos moleculares de elementos de partida.

Elemento	Peso Molecular g/mol
La	138.91
Ca	40.08
Mn	54.938
O	16.00
LCMO	212.199

Tabla V. Pesos moleculares de reactivos.

Elemento	Peso Molecular g/mol
Mn ₂ O ₃	157.87
La ₂ O ₃	325.82
CaO	56.08
SrO	103.62



Realizando las operaciones:

$$5g_{LCMO} * \frac{1 \text{ mol } LCMO}{Pm_{LCMO} \text{ g}} * \frac{0.35 \text{ mol } L}{1 \text{ mol } LCMO} * \frac{Pm_L \text{ g}}{1 \text{ mol } L} = L \text{ g} \quad (\text{ec. 3.5})$$

$$5g_{LCMO} * \frac{1 \text{ mol } LCMO}{Pm_{LCMO} \text{ g}} * \frac{0.5 \text{ mol } C}{1 \text{ mol } LCMO} * \frac{Pm_C \text{ g}}{1 \text{ mol } C} = C \text{ g} \quad (\text{ec. 3.6})$$

$$5g_{LCMO} * \frac{1 \text{ mol } LCMO}{Pm_{LCMO} \text{ g}} * \frac{0.5 \text{ mol } M}{1 \text{ mol } LCMO} * \frac{Pm_M \text{ g}}{1 \text{ mol } M} = M \text{ g} \quad (\text{ec. 3.7})$$

3.3.2 Molienda de alta energía

El primer paso para hacer la molienda de alta energía es limpiar y lavar los viales y bolas de acero para evitar contaminación por residuos que pudiesen traer, posteriormente se pesan las bolas para tener una relación 10:1 con los polvos precursores, teniendo los precursores pesados como se muestra en el punto anterior, se procede a colocar los precursores y las bolas, se colocan los viales dentro del molino.

El molino utilizado SPEX corresponde a un molino vibratorio en 3 dimensiones conocido también como agitador de tres ejes. Teniendo 3 grados de libertad de vibración.

El movimiento tridimensional implica cuatro factores: la velocidad de la vibración, la amplitud horizontal, la amplitud vertical y del ángulo de fase.

Para evitar calentamiento del sistema la molienda se realizó en cuatro etapas, las primeras tres de hora y media cada una y la última de media hora, para tener un total de cinco horas de molienda, finalizado el proceso de molienda se procedió a recuperar el material, posteriormente se pesó el material para poder empezar a realizar las pruebas de caracterización.

3.3.3 Tratamientos térmicos

Una vez terminado el proceso de molienda los polvos obtenidos de la molienda se sometieron a un tratamiento térmico para completar el proceso de síntesis, debido a que la energía suministrada por la molienda no es suficiente para la obtención de las fases deseadas, el tratamiento térmico correspondiente a la manganita de lantano calcio dopada con diferentes concentraciones de estroncio se realizó durante 2 horas a una temperatura de 1100 °C en una atmósfera oxidante. Las condiciones de tratamiento térmico se obtuvieron de estudios previos a este trabajo, en la figura 3.7 se observa la rampa de calentamiento con la que se sometió a tratamiento térmico.

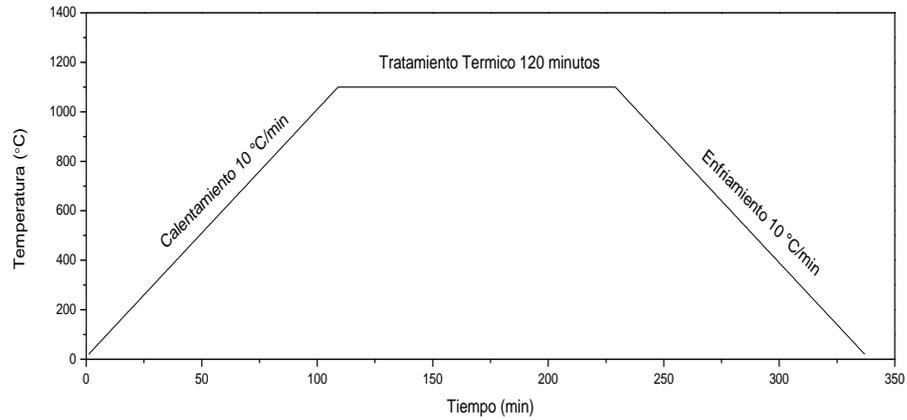


Figura 3.7 Rampa de calentamiento para tratamiento térmico.

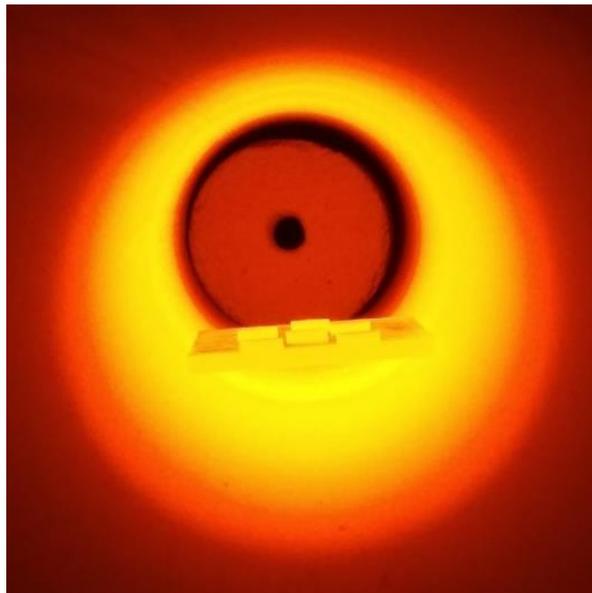


Figura 3.8. Tratamiento térmico de los polvos de manganita.

3.3.4 Caracterización de los materiales sintetizados

Finalizado el proceso de molienda y tratamientos térmicos, las muestras se sometieron a caracterización primeramente se analizaron por difracción de rayos X, para observar si se habían formado las fases de interés, obtenidos los difractogramas y observando las fases se procedió a cuantificar las fases mediante

refinamiento Rietvel, dando como resultado que se obtuvieron el 100% de las fases deseadas.

Teniendo la certeza de que se había formado manganita de la forma LCM y LCSM se procedió a realizar mediciones mediante magnetometría de muestra vibrante, primeramente se obtuvieron los ciclos de histéresis para saber qué tipo de materiales teníamos, teniendo que para composiciones con bajo contenido de estroncio los materiales son paramagnéticos y para concentraciones igual y mayores a uno los materiales son ferromagnéticos, posteriormente se procedió a realizar la temperatura de Curie, esto con la finalidad de saber en qué rango de trabajo se harían las mediciones de isothermas de temperatura, sabiendo las temperaturas, se realizaron los barridos de isothermas de temperatura cada 2 K, y con un rango que van desde 30 a 20 K por arriba y debajo de su temperatura de Curie.

Capítulo 4. Resultados y discusión

Este capítulo ha sido dividido en tres apartados, en primer lugar se muestran los resultados obtenidos de la síntesis de las manganitas objeto de estudio, en este caso particular manganitas de lantano con y sin dopaje con estroncio, las cuales se sintetizan mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento a alta temperatura, para garantizar la síntesis del material deseado, en esta etapa se confirmará la formación de la fase obtenida mediante la determinación de la estructura cristalina.

En segundo lugar, se presentarán los resultados de la caracterización magnética y su dependencia con la temperatura de las manganitas sintetizadas, es por ello que en este apartado se determinará la temperatura de Curie y el ciclo de histéresis magnético. Finalmente, en el último apartado, se presentan los resultados relacionados con la caracterización del comportamiento magnetocalórico de los materiales sintetizados, particularmente se determinarán dichas propiedades a través del análisis matemático de las curvas magnéticas isotérmica, para obtener la variación de entropía magnética y la capacidad de refrigeración. Los resultados obtenidos se relacionarán con la composición química, específicamente con el nivel de dopaje con estroncio.

4.1 Síntesis de manganitas de lantano

Para la síntesis de manganitas de lantano con diferentes concentraciones de estroncio se ocupó molienda de alta energía asistida con tratamientos térmicos como se observa en el capítulo III, posterior a todo eso, se realizaron métodos de caracterización como Difracción de rayos X, Refinamiento Rietvel, Magnetometría de muestra vibrante, mediciones de isothermas y cálculo de cambio de entropía, como lo podremos observar a continuación.

4.1.1 Difracción de rayos X

Uno de los primeros métodos de caracterización que se utilizan acabando la síntesis es difracción de rayos X todo esto para saber si tenemos formada la fase deseada. En la figura 4.1 se muestran los patrones de DRX de las mezclas estequiométricas de La_2O_3 , CaO , SrO y Mn_2O_3 para obtener $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 < x < 0.20$, $\Delta x = 0.05$) molido durante 5 h y posteriormente tratado térmicamente a 1100°C durante 2 h.

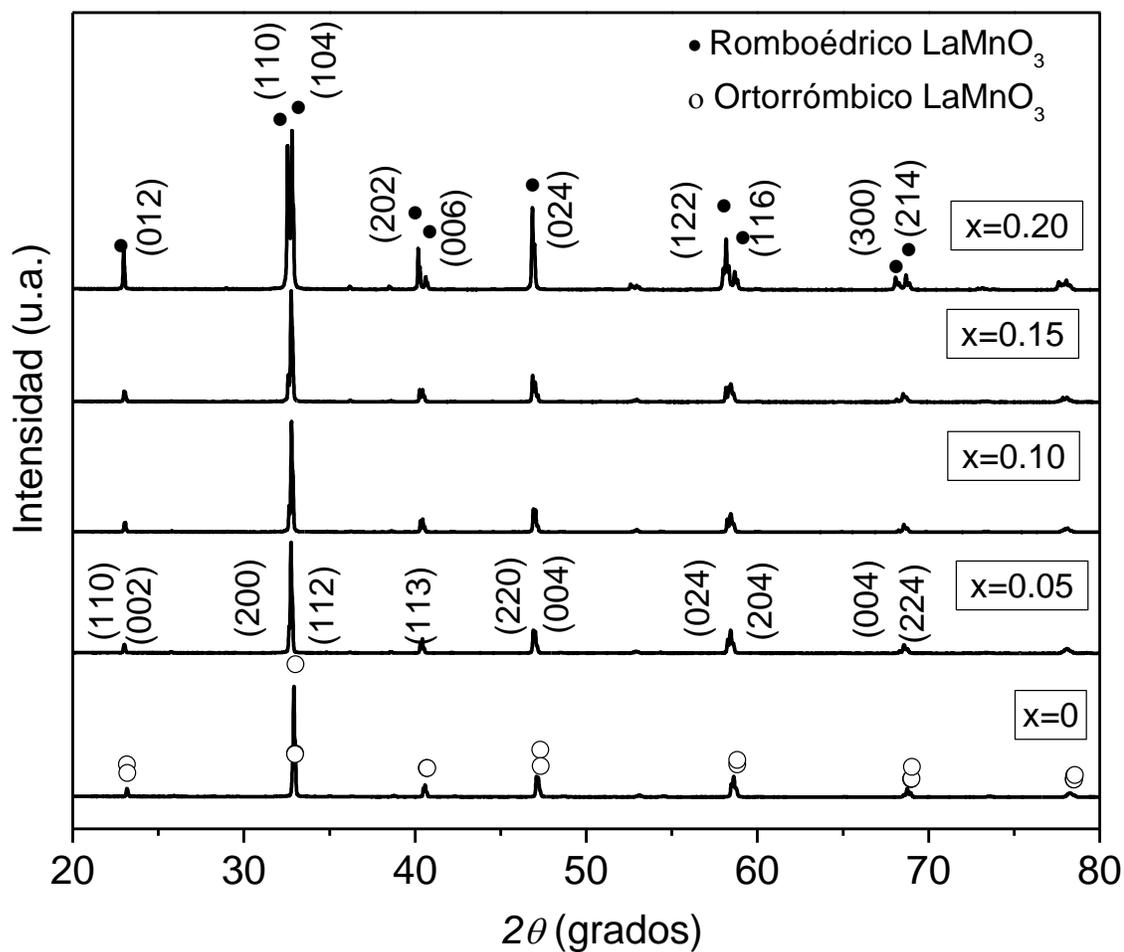


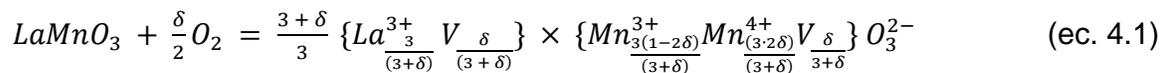
Figura 4.1. DRX de polvos de partida ($\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{SrO}$) molidos durante 5h para obtener $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ con una variación desde 0 a 0.2, tratado térmicamente a 1100°C durante 2 h.

El patrón de difracción de DRX correspondiente a la manganita lantano dopada con calcio ($x = 0$) presenta los picos característicos de la fase de la manganita de lantano tipo ortorrómbico (ICSD # 51653, Pnma). Además de esto, los óxidos de partida no

pueden ser detectados, lo que confirma que la reacción que se mostró en la ecuación. 3.1 es adecuada para la síntesis en este tipo de condiciones experimentales. Como se puede observar, para la muestra co-dopada con $x = 0.05$ de estroncio, se produce un desplazamiento de dos picos de difracción principales (200) y (112); principalmente, (200) se desplaza a ángulos inferiores, como consecuencia de la sustitución de Sr^{2+} en sitios B de la estructura cristalina de la manganita de lantano. Para muestras con una concentración de estroncio de 0.10 y 0.15, las intensidades relativas de (200) y (112), 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 (220) y (004) en los que se observa un ligero cambio en las intensidades relativas.

Por un lado, los iones Ca^{2+} con radios iónicos más pequeños (1.030 Å) que La^{3+} (1.032 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 romboédrica (ICSD # 90355, R3c), lo que indica una transición de fase de estructuras ortorrómbicas a estructuras romboédricas, de acuerdo con Koroleva y col. Es importante señalar que la manganita de lantano tiene dos estructuras cristalográficas: ortorrómbica y romboédrica. Indicó con respecto al exceso de oxígeno (δ) cantidad. El exceso de oxígeno se calcula de acuerdo con un defecto de $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, la reacción química general se describe de la siguiente manera:



En este sentido, para un exceso de oxígeno de $\delta < 0.04$, $0.05 < \delta < 0.1$ y $\delta > 0.1$; la estructura es ortorrómbica 1 (O'), ortorrómbica 2 ($\text{O}2''$) o romboédrica (Rh), respectivamente. La diferencia entre O' y O'' se establece en los parámetros de la red. Para O' : $a > b > c\sqrt{2}$; y para O'' : $a \sim b \sim c\sqrt{2}$. Por lo tanto, se identifican dos órdenes de transiciones: i) de O' a O'' , un ligero cambio en los parámetros de la red da lugar a una transición de segundo orden, comúnmente relacionada con el cambio en el orden magnético; y ii) para O'' a Rh, transición de primer orden atribuida al cambio en la estructura cristalina de Pnma a R3c debido a la distorsión inducida por Sr^{2+} .

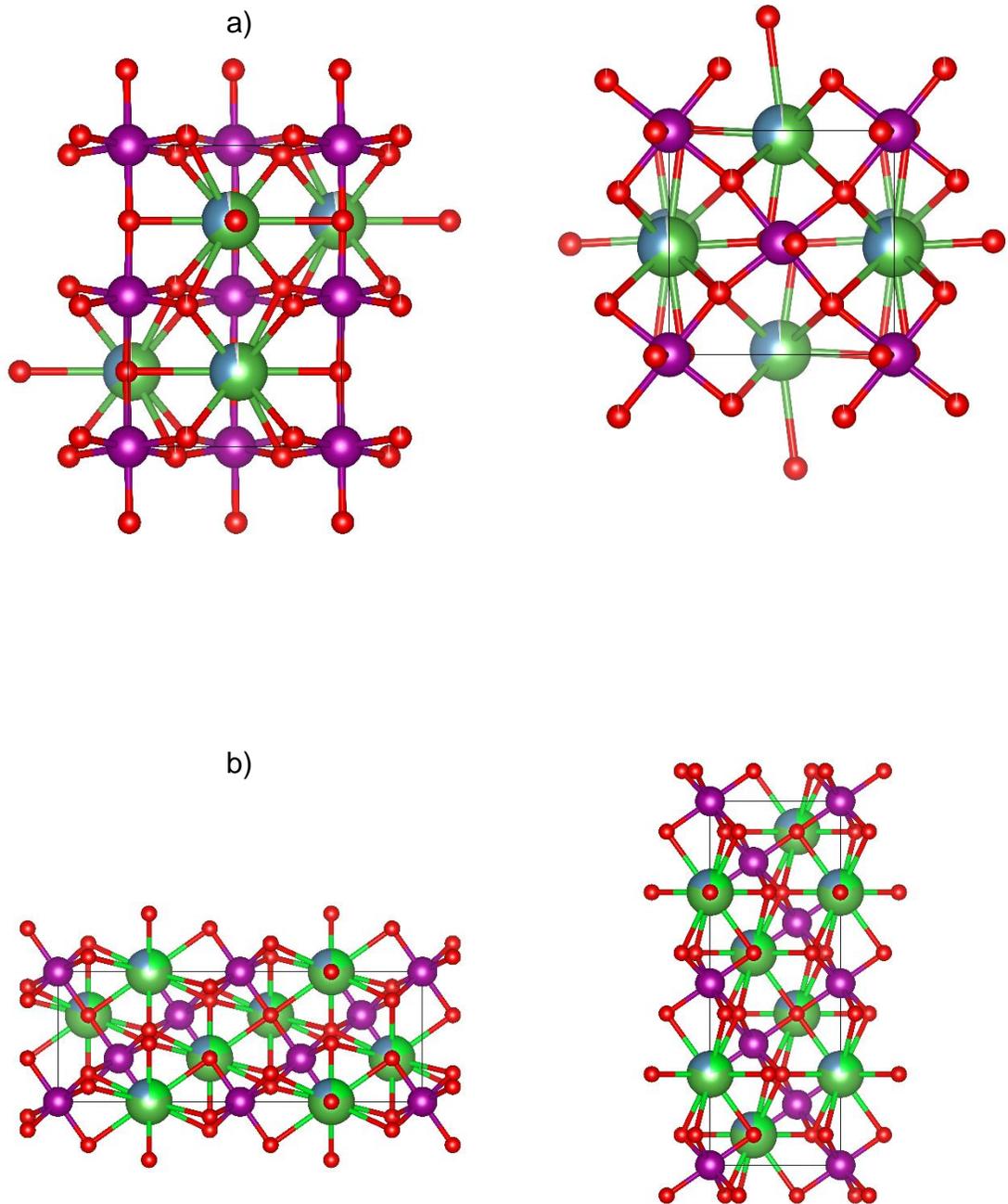


Figura 4.2. Estructuras de manganitas a) LCM con estructura ortorrómbica b) LCSM con estructura romboédrica dibujados mediante Software Visualization for Electronic and STructural Analysis (VESTA).

4.1.2 Refinamiento Rietveld

Con el fin de evaluar los parámetros de red, el tamaño de los cristales y los microesfuerzos con el contenido de estroncio, se llevó a cabo análisis de Rietveld. Para cuantificar las fases presentes, la presencia de estroncio aumenta sistemáticamente el parámetro de red y los microesfuerzos, lo que promueve la transformación estructural de ortorrómbico a romboédrico. Estos resultados demuestran la transformación polimórfica y confirman que a 0,20 mol. de estroncio, la transformación se completa, de acuerdo con Phan y colaboradores. Los parámetros obtenidos de refinamiento muestran un buen ajuste, como se puede observar en la Tabla VI, con un valor de χ^2 menor que 2 y Rwp alrededor de 20.

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

Contenido x, Sr	Fase, grupo espacial	wt %	Tamaño del cristal (nm)	Microstrain ($\times 10^{-4}$)	Rwp	χ^2
0.00	La _{0.7} Ca _{0.3} MnO ₃ ,	100 ±	568.86 ±	4.051 ±	13.38	1.39
	Pbnm	0.0	4.493	0.479		
0.05	La _{0.7} Ca _{0.25} Sr _{0.05} MnO	100 ±	596.33 ±	8.051 ±	22.02	1.71
	3, Pbnm	0.0	2.781	0.108		
0.10	La _{0.7} Ca _{0.2} Sr _{0.1} MnO ₃ ,	100 ±	599.18 ±	12.629 ±	19.46	1.82
	Pbnm	0.0	3.534	0.758		
0.15	La _{0.7} Ca _{0.15} Sr _{0.15} MnO	100 ±	608.49 ±	16.051 ±	29.03	1.48
	3, Pbnm	0.0	1.518	0.592		
0.20	La _{0.7} Ca _{0.1} Sr _{0.2} MnO ₃ ,	100 ±	416.99 ±	7.534 ±	19.34	1.61
	R3c	0.0	5.221	0.549		

En la tabla VI de refinamiento se observa en la fila de wt que es la que nos indica el porcentaje que tenemos de la fase formada, obtenemos el 100% de fase deseada formada, en la fila de tamaño de cristal se observa que conforme se va aumentando el dopante, el tamaño de cristal va creciendo, hasta que cambia su estructura con un incremento de 0.2 de dopante, la fila de microesfuerzos nos indica como va aumentando y con ello promueve una transformación estructural.

4.2 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.

4.2.1 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 4.3 se muestran los ciclos de histéresis magnética a temperatura ambiente de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ variando x de 0 a 0.20. Como se puede apreciar, las manganitas presentan dos comportamientos magnéticos diferentes a temperatura ambiente, orden paramagnético con bajos contenidos de estroncio y orden ferrimagnético con altos contenidos de estroncio, de acuerdo con los diagramas de orden de fase magnética. Además, el orden magnético se atribuye en gran medida a la estructura cristalina de los materiales.

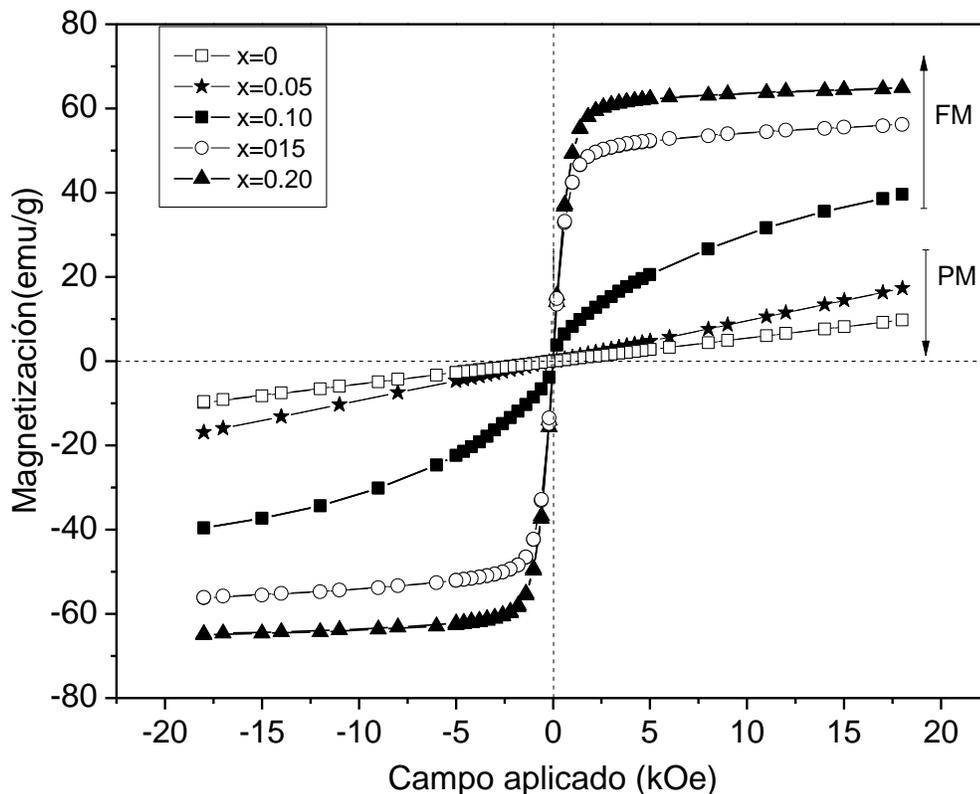


Figura 4.3. Ciclo de histéresis.

En este sentido, las tres formas polimórficas (O', O'' y Rh) de lantano manganita tienen una fuerte influencia sobre el comportamiento magnético. Estos fenómenos se observan en las transiciones de la estructura cristalina: de O' (bajo contenido de estroncio, $x < 0.10$) a O'' ($x = 0.15$) y, de O'' a Rh ($x = 0.2$). 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.

4.2.2 Temperatura de Curie

Analizando el ciclo de histéresis y observando que a temperatura ambiente las muestras para $x=0$ y $x=0.05$ presentan un comportamiento paramagnético, se procedió a sacar su temperatura de Curie, las muestras a temperatura ambiente carece de esta temperatura, ya que la temperatura de Curie ocurre cuando un material pasa de ser ferrimagnético a paramagnético, por lo cual se procedió a hacer un barrido de temperatura de 170 a 310 K aplicando un campo $H=10,000$ Oe, con los datos obtenidos se ocupó la ecuación 4.2 Para obtener la temperatura de Curie

La figura 4.4 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 Sr. 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).

$$T.C = \frac{\partial M}{\partial T} \quad (\text{ec. 4.2})$$

El resultado nos dice las muestras analizadas tienen una temperatura de Curie de 254 K, esto como se esperaba es por debajo de temperatura ambiente

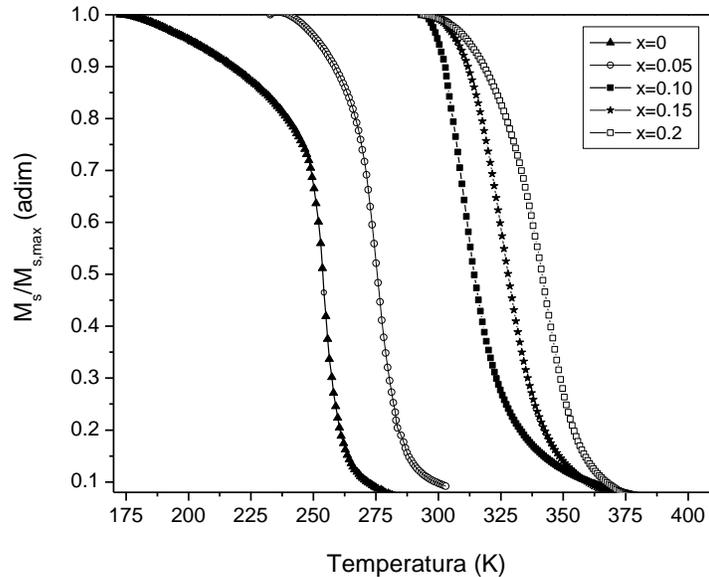


Figura 4.4. Determinación de temperatura de Curie del sistema $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, para concentraciones de Sr $x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$.

4.3 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 con las siguientes técnicas.

4.3.1 Cambio de entropía.

En la figura 4.5 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, la

principal diferencia radica en la nitidez de esto, para muestras con bajo contenido de estroncio, la M_s disminuye en cantidades separadas; mientras tanto, para muestras con alta concentración de estroncio, las cantidades de M_s disminuyeron gradualmente.

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 4.3 donde se tiene el ciclo de histéresis, teniendo un comportamiento paramagnético.

Como se puede observar en la figura 4.3 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 estroncio. Este resultado es consistente con los resultados reportados para una serie de manganitas sustituidas con estroncio 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 estroncio se introduce en la estructura cristalina (con un radio iónico mayor que el calcio), estira 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 estroncio.

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.

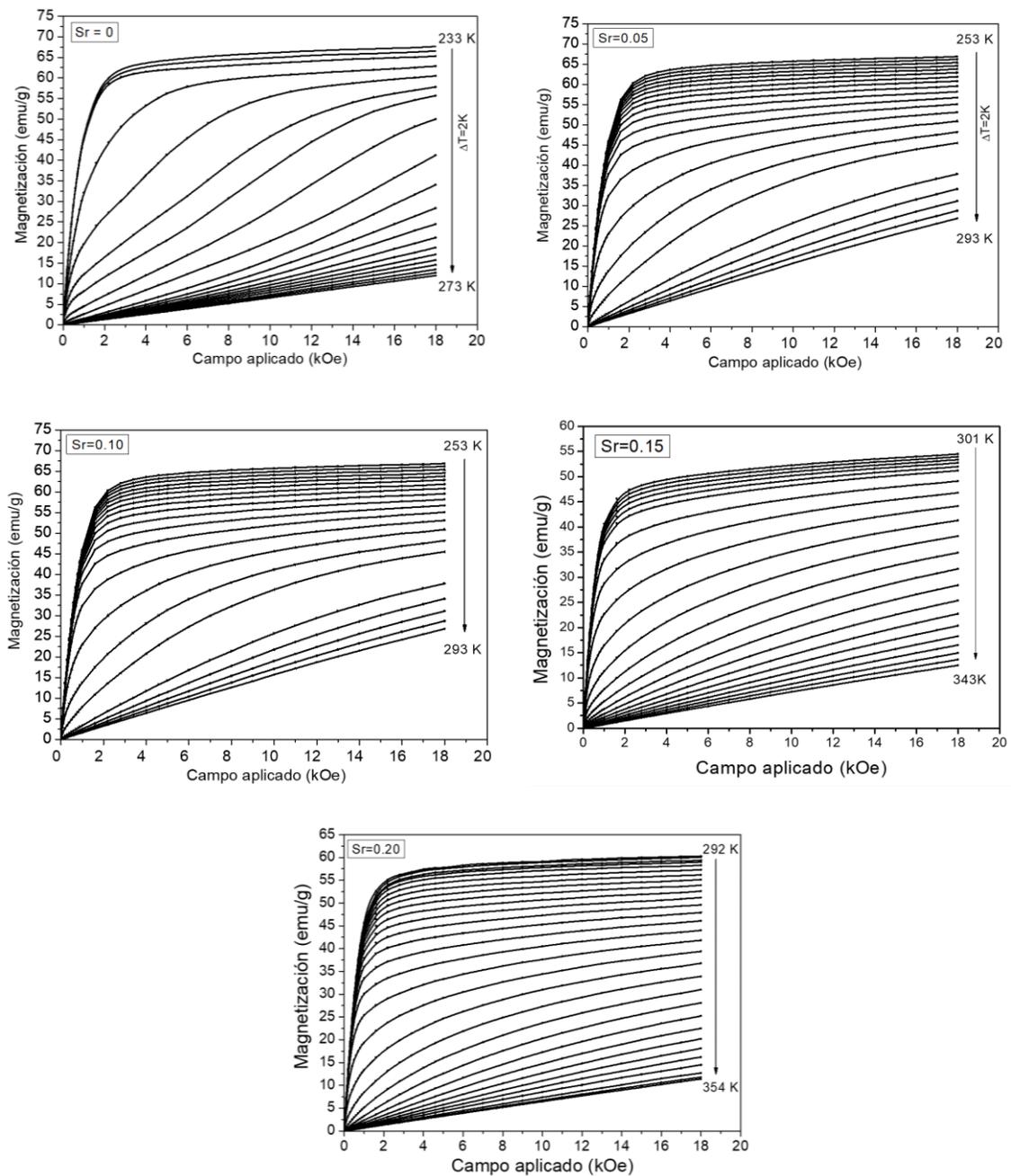


Figura 4.5. Curvas de magnetización isotérmicas obtenidas a diferentes temperaturas alrededor de su T_c para el sistema $\text{La}_{0.7-x}\text{Ca}_x\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

El cambio de entropía magnética ΔS_M se determinó indirectamente a partir de las curvas de magnetización isotérmicas que se muestran en la figura 4.5, mediante la relación de Maxwell, según la ecuación:

$$\Delta S_M = \mu_0 \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (\text{ec. 4.3})$$

Donde T es la temperatura absoluta, μ_0 es la permeabilidad del vacío, M es la magnetización. Para resolver la ecuación. 4.3, 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.

$$-\Delta S_M(T, H) = \sum_i^{i_0} \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, H) - M_i(T_i, H)}{T_{i+1} - T_i} \Delta H \quad (\text{ec. 4.4})$$

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. 4.4 a los resultados experimentales de las curvas de magnetización isotérmica medidas a diferentes temperaturas figura 4.5, se obtiene el cambio de entropía inducido magnéticamente isotérmico en función de la temperatura.

4.3.2 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 de una composición específica. Entonces, como la manganita no dopada ($x = 0$) 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 de lantano-calcio dopadas con estroncio, 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 estroncio.

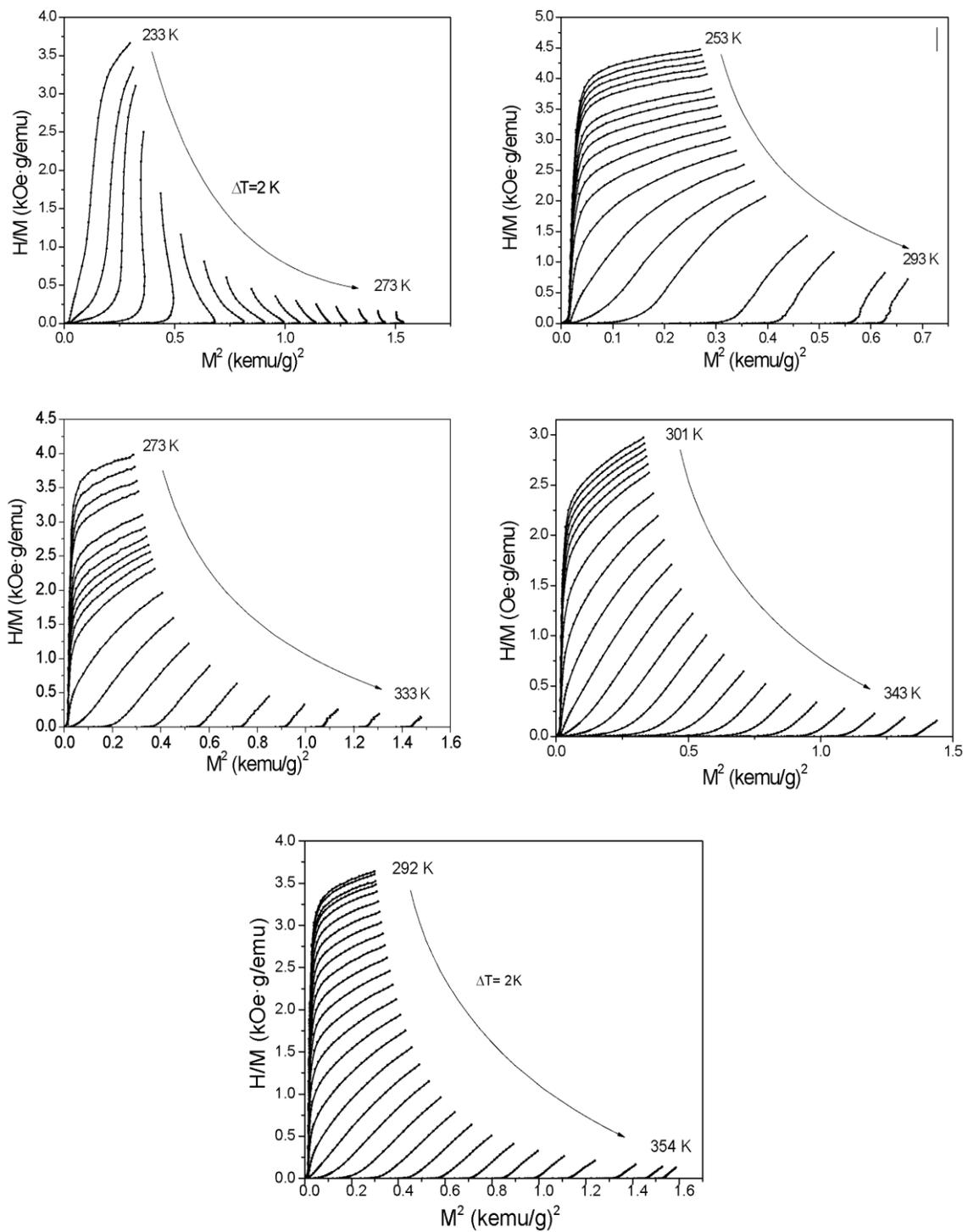


Figura 4.6. Gráficos de Arrot (H / M vs M^2) de las curvas $M(H)$ para los compuestos $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ con (a) $x = 0$, (b) $x = 0.05$, (c) $x = 0.1$ y (d) $x = 0.15$.

4.3.3 Variación de entropía magnética versus temperatura y campo aplicado

En la figura 4.7, 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.

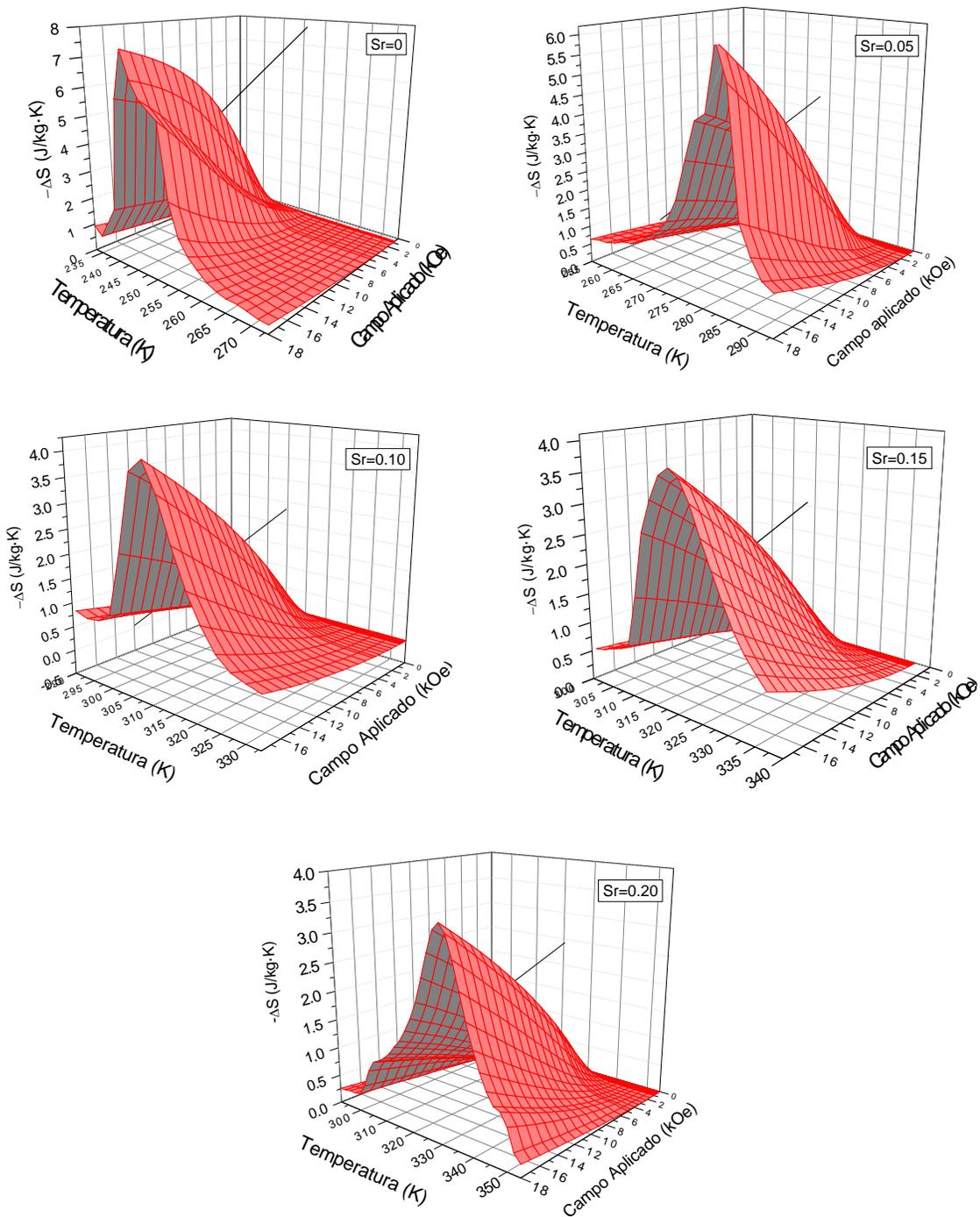


Figura 4.7. Isotermas del cambio de entropía en función de la temperatura y el campo magnético aplicado (hasta 18 kOe).

Como se puede observar en la figura 4.7, todas las composiciones estudiadas muestran valores de cambio de entropía máximo en el rango de 3.47 a 7.43 $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ en un campo magnético aplicado bajo (18 kOe), con valores cercanos a los reportados por el Gd puro, que presenta 5.5 $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ 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.

Los datos de cuantificación de los resultados obtenidos se presentan en la Tabla VII. Como es de esperar, el cambio de entropía magnética máxima es presentado por la manganita de lantano-calcio sin dopar ($x = 0$), que muestra un $-\Delta S$ de 7.43 $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$. Sin embargo, el EMC se presenta a ~ 250 K, por debajo de la temperatura ambiente. Aumentando la cantidad de estroncio hasta 0.2% mol, la temperatura de entropía magnética máxima se desplaza hacia valores más altos, alcanzando 342 K. Para contenidos de estroncio entre 0.05 y 0.15% mol., La temperatura de trabajo aumenta de 271 K a 371 K, mientras que los valores de $-\Delta S$ varían de 6.29 a 3.78 $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$, respectivamente.

Tabla VII. Valores experimentales de la temperatura de Curie (T_c), el cambio de entropía magnética ($-\Delta S_{max}$) y la potencia de enfriamiento relativa (RCP) de los compuestos $La_{0.7}Ca_{0.3-x}Sr_xMnO_3$ con x que varía de 0 a 0.2, bajo diferentes campos magnéticos.

Composición	Contenido estroncio (x)	T_c (K)	Campo aplicado (kOe)	$-\Delta S_{MAX}$ (J/K·kg)	RCP (J/ kg)
La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃	0	243	5	3	24.18
			10	5.75	41.8
			15	6.99	72.83
			18	7.43	93.29
La_{0.7}Ca_{0.25}Sr_{0.05}MnO₃	0.05	271	5	1.65	16.43
			10	3.73	39.28
			15	5.45	56.19
			18	6.29	65.51
La_{0.7}Ca_{0.2}Sr_{0.1}MnO₃	0.1	312	5	1.45	15.72
			10	2.6	32.97
			15	3.56	50.91
			18	4.05	60.8
La_{0.7}Ca_{0.15}Sr_{0.15}MnO₃	0.15	325	5	1.33	17.44
			10	2.42	36.85
			15	3.32	56.87
			18	3.78	70.39
La_{0.7}Ca_{0.1}Sr_{0.2}MnO₃	0.2	342	5	1.25	17.95
			10	2.23	39.18
			15	3.04	61.35
			18	3.47	74.63

Para comparar el EMC en función del nivel de estroncio se puede observar en la figura 4.8 el cambio de entropía inducido magnéticamente isotérmico, con un campo magnético aplicado por debajo de 18 kOe, en función de la temperatura para los compuestos $La_{0.7}Ca_{0.3-x}Sr_xMnO_3$.

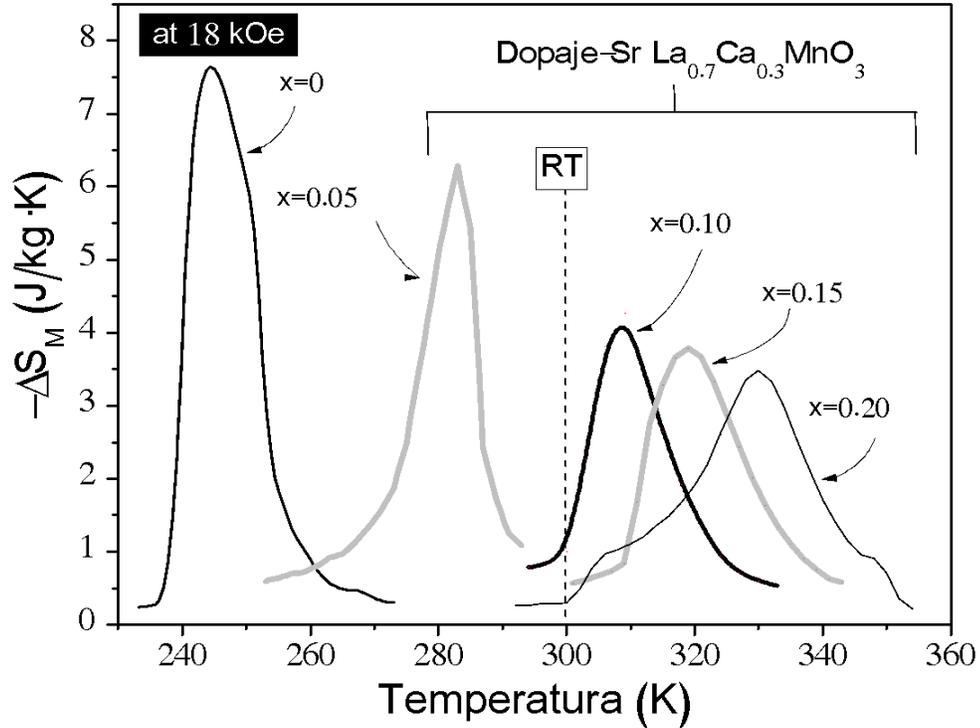


Figura 4.8. Cambio de entropía isotérmica inducida magnéticamente, por debajo de 18 kOe, en función de la temperatura para los compuestos $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ con x que varía de 0 a 0.20.

Finalmente, 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:

$$RCP(H) = \int_{T_2}^{T_1} \Delta S(T, 0 \rightarrow H) dT \quad (\text{ec. 4.5})$$

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

$$RCP_{FWHM} = (\Delta S_M)_{max} \delta T_{FWHM} \quad (\text{ec. 4.6})$$

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 VII, 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.

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 calcio, con fórmula general $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$, con un rango de concentración de $0 \leq x \leq 0.2$ e incrementos $\Delta x = 0.05$.
- La difracción de rayos X y su análisis mediante refinamiento Rietveld, permitió determinar las fases presentes y los porcentajes de las mismas, en los productos sintetizados, las cuales fueron ortorrómbicas para niveles inferiores a 0.1 % de Sr, al incrementar el valor de dopaje, se observa una transformación a fase romboédrica.
- A través del uso de la magnetometría de muestra vibrante y la obtención de los ciclos de histéresis, se obtuvo primero su comportamiento magnético. 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 60-70 emu/g para todas las manganitas sintetizadas, y temperaturas de Curie en el rango de 240 a 355 K, para la LCM sin dopar y, para la de mayor nivel de dopaje, ($x=0.2$), respectivamente. Se observó un incremento 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 que la manganita sin dopar presenta transformaciones de primer orden mientras que, al dopar con estroncio, las transformaciones pasan a ser de segundo orden.
- El método de síntesis empleado y el dopaje, mejoraron notablemente la respuesta magnetocalórica de los materiales estudiados, particularmente las composiciones $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$, $\Delta x = 0.05$). Lo anterior se atribuye a los defectos intrínsecos inducidos durante la molienda. Adicionalmente, el estroncio como dopante en la manganita de lantano produce una reducción de la saturación magnética, y un aumento interesante de la temperatura de Curie,

debido a las modificaciones estructurales que se generan, permitiendo que sean aplicables estos materiales a temperatura ligeramente por encima de la temperatura ambiente, pudiendo controlar la temperatura de trabajo con el nivel de dopaje.

- Para la composición $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$, aplicando un campo magnético de 18 kOe, se obtuvo 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. El cambio de entropía magnética obtenido fue $(-\Delta S)$, $4.05 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ y la capacidad de refrigeración (RC), 65.51 Jkg^{-1}

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}Mn¹⁶O₃ and La_{0.7}Ca_{0.3}Mn¹⁸O₃ 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. Khlifi· E. Dhahri · E. K. 2017. Magnetocaloric-Transport Properties Correlation in $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}$ -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 mecanosíntesis. *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 Mechanochemistry. *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 La(Ca)MnO₃ 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 La_{0.83}Sr_{0.17}MnO₃ 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 ErZn₂/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 La_{0.8}Ca_{0.2-x}MnO₃ 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 La_{0.8}Ca_{0.2}MnO₃. *Phase Transitions A Multinational Journal* 1-8.
- [46] M. Khondabi, H. Ahmadvand, P. Kameli, P. Amirzadeh, H. Salamati, P. Dasgupta, and A. Poddar. 2015. Magnetocaloric and phase coexistence in La_{0.5}Ca_{0.5-x}Sr_xMnO₃ manganites. *American Institute of Physics* 118, 233908.
- [47] M. Nasri, E. Dhahri & E.K. Hlil. 2017. Estimation of the magnetic entropy change by means of Landau theory and phenomenological model in La_{0.6}Ca_{0.2}Sr_{0.2}MnO₃/Sb₂O₃ 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 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.05 < x < 0.25$) 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. Khelifi, 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 $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$. *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] Y. Guoa, K. Tao, Y. Liu, H. Zhou, R Wäppling. 2000. Crystal structures and giant magnetoresistance of fluoride $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ compounds. *Journal of Alloys and Compounds* 33-38.
- [86] Y. Si, J. Liu, Y.Y. Gong, S.Y. Yuan, G. Peng, G. zhou Xu & F. Xu. 2018. Magnetostructural transformation and magnetocaloric effect of Sn-bonded $\text{Mn}_{0.66}\text{Fe}_{0.34}\text{Ni}_{0.66}\text{Fe}_{0.34}\text{Si}_{0.66}\text{Ge}_{0.34}$ composite. *Scientific Reports* 1-8.
- [87] Z. Liu, Q. Wu, N. Sun, Z. Ding, and L. Li. 2018. Study of the Microstructure, Mechanical, and Magnetic Properties of $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{Hy/Bi}$ Magnetocaloric Composites. *Materials* 2-7.
- [88] A. Ziesea, C. Sritiwawong and J. Michael. 1998. Magnetoresistance of mechanically induced grain boundaries in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ films. *Applied Physics Letters* 1140-1142.