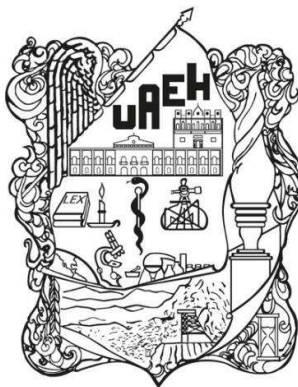


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO



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

**TESIS**

**“Compósitos bifásicos de manganitas de lantano con  
propiedades magnetocalóricas”**

Para obtener el título en Licenciatura en:

**Ingeniería de Materiales**

Presenta:

**GLORIA DENICE LUNA VICUÑA**

Directores:

Dr. Félix Sánchez de Jesús (Director)  
Dra. Ana María Bolarín Miró (Co-Director)



Mineral de la Reforma, Hgo., a 3 de diciembre de 2020

**Número de control:** ICBI-D/2474/2020  
**Asunto:** Autorización de impresión de tesis.

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

Por este conducto le comunico que el comité revisor asignado a la C. Gloria Denice Luna Vicuña, alumna de la Licenciatura en Ingeniería de Materiales con número de cuenta 348295, autoriza la impresión del proyecto de tesis titulado "Compósitos bifásicos de manganitas de lantano con propiedades magnetocalóricas" en virtud de que se han efectuado las revisiones y correcciones pertinentes.

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

PRESIDENTE	Dra. Ana María Bolarín Miró
SECRETARIO	Dr. Màrius Ramírez Cardona
VOCAL	Dr. Félix Sánchez de Jesús
SUPLENTE	M. en C. Omar Rosales González

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

Atentamente  
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval  
Director del ICBI



OAAC/JGS



Ciudad del Conocimiento  
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia  
Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,  
México. C.P. 42184  
Teléfono: +52 (771) 71 720 00 ext. 2231  
Fax 2109  
direccion\_icbi@uaeh.edu.mx

[www.uaeh.edu.mx](http://www.uaeh.edu.mx)

## **Dedicatoria**

Este trabajo de tesis está dedicado con todo el amor y cariño a mis padres Mary y Francisco, a mis hermanos Edgar y Dulce. Y a Shanik, Selene y Uriel por ser personas tan especiales e importantes en mi vida.

## Agradecimientos

A la Dra. Ana María Bolarín Miró por otorgarme la confianza en realizar esta tesis, por brindarme todo el apoyo, por su conocimiento compartido y sobre todo por su pasión a su trabajo que tanto me inspira.

Al Dr. Félix Sánchez de Jesús por darme la oportunidad de trabajar en su laboratorio junto al cuerpo académico de Procesos Químicos y Físicos del Estado Sólido.

A Cristhian Antonio Taboada Moreno por orientarme y ayudarme a mejorar este trabajo a través de sus enseñanzas y sugerencias en el desarrollo experimental.

Al Dr. Márius Ramírez Cardona y al M. en C. Omar Rosales González, Comité Revisor asignado a este trabajo, por su contribución y tiempo dedicado.

Al Dr. Héctor Hernández Domínguez por impulsarme a realizar este proyecto de la mejor manera a través de sus sabios consejos.

A mis padres María Vicuña Montiel y José Francisco Luna Loaiza por darme el ejemplo de esfuerzo y compromiso. Por guiarme en el camino de la superación y por regalarme la mayor de las riquezas que es la educación. Gracias por su amor y confianza.

A mis hermanos Edgar Cesar y Dulce Isabel Luna Vicuña quienes me han enseñado a ser tan profesional en lo que hago como ellos.

Y sobre todo gracias a mi Padre Dios quien fue y será mi mayor fortaleza, luz y guía. Pues estar siempre unido a Él, es mi proyecto de vida.

Este trabajo llevara mi nombre pero el mérito será totalmente de ustedes.

Gracias.

# Contenido

Capítulo I. Introducción.....	13
1.1 Antecedentes.....	16
1.2 Planteamiento del problema .....	19
1.4. Hipótesis .....	20
1.5. Objetivos.....	21
1.5.1 Objetivo General .....	21
1.5.2 Objetivos Específicos.....	21
Capítulo II. Marco Teórico .....	22
2.1 Cerámicos.....	22
2.2 Cerámicos Avanzados .....	25
2.3 Manganitas .....	26
2.4 Efecto Magnetocalórico .....	29
2.4.1 Termodinámica del efecto magnetocalórico.....	29
2.5 Materiales magnetocalóricos .....	32
2.6 Refrigeración magnética .....	33
2.6.1 Capacidad refrigerativa .....	34
2.6.2 Transiciones de fase magnética.....	34

2.7 Molienda de alta energía .....	35
Capítulo III. Metodología experimental .....	38
3.1 Diseño experimental .....	38
3.2 Materiales .....	39
3.3 Instrumentos .....	40
3.4 Desarrollo experimental .....	43
3.4.1 Cálculos estequiométricos .....	43
3.4.2 Síntesis de polvos de manganitas de lantano: dopadas y sin dopar con estroncio.....	46
3.4.3 Etapa I Mezclado de polvos de manganitas para obtener compósitos con distinta proporción en peso. ....	47
3.4.4 Etapa II Obtención de pastillas (compactación y sinterización).....	48
3.4.5 Etapa III Caracterización magnetocalórica de los compósitos.....	49
Capítulo IV. Resultados y Discusión .....	52
4.1 Síntesis y caracterización de manganitas de lantano: con y sin estroncio. 52	
4.1.1 Estructura cristalina.....	53
4.1.2 Propiedades magnéticas.....	54
4.1.3 Dependencia de la magnetización con la temperatura: $T_c$ .....	56
4.1.4 Isotermas magnéticas .....	59
4.1.5 Entropía magnetocalórica .....	61
4.2 Obtención y caracterización de compuestos de manganitas de lantano ...	63

4.2.1 Estructura cristalina de mezclas de polvos compuestos .....	64
4.2.2 Morfología de las mezclas de polvos compuestos .....	65
4.2.3 Ciclo de histéresis magnético.....	65
4.2.4 Dependencia de la magnetización con la temperatura.....	68
Conclusiones.....	75
Referencias .....	76

## Índice de Tablas

<b>Tabla 3.1</b> Materiales de partida.....	39
<b>Tabla 3.2</b> Pesos moleculares de los elementos que contiene la manganita M1 ...	44
<b>Tabla 3.3</b> Pesos moleculares de los reactivos para obtener la manganita M1. ..	44
<b>Tabla 3.4</b> Pesos requeridos de los precursores para cada vial.....	46
<b>Tabla 3.5</b> Peso de cada componente según la proporción de cada compuesto ..	48



## Índice de Figuras

<b>Figura 2.1</b> Estructura AX o Sal de Roca.....	23
<b>Figura 2.2</b> Estructura AX <sub>2</sub> o Fluorita.....	24
<b>Figura 2.3</b> Estructura AB <sub>2</sub> X <sub>4</sub> o Espinela.....	24
<b>Figura 2.4</b> Estructura ABX <sub>3</sub> o Perovskita.....	25
<b>Figura 2.5</b> Acoplamiento magnético en óxidos de manganeso en la interacción de doble intercambio.....	28
<b>Figura 2.6</b> Diagrama S-T que describe el efecto magnetocalórico.....	31
<b>Figura 2.7</b> Representación del ciclo de refrigeración magnética.....	34
<b>Figura 2.8</b> Grafico de la velocidad de reacción en el proceso de mecano-síntesis.....	36
<b>Figura 2.9</b> Mecanismo de colisión bola-polvo-bola en un proceso de molienda de alta energía.....	37
<b>Figura 3.1.</b> Diagrama de flujo experimental.....	38
<b>Figura 3.2.</b> Macrofoto de los reactivos empleados como materiales precursores.....	40
<b>Figura 3.3</b> Molino de alta energía SPEX 8000D.....	40
<b>Figura 3.4</b> Horno tipo mufla de alta temperatura.....	41
<b>Figura 3.5</b> Magnetómetro de muestra vibrante.....	42
<b>Figura 3.6</b> Difractómetro de rayos X.....	43

<b>Figura 3.7</b> Ciclo térmico de recocido sobre los polvos activados mecánicamente. .....	47
<b>Figura 3.8</b> Macrofoto de polvos obtenidos M1 y M2 .....	47
<b>Figura 3.9</b> Macrofoto montaje de polvos compósitos en el dado de la prensa hidráulica.....	49
<b>Figura 4.1.</b> Difractograma de las manganitas sintetizadas. ....	53
<b>Figura 4.2.</b> Ampliación del difractograma de las manganitas sintetizadas.....	54
<b>Figura 4.3.</b> Ciclo de histéresis magnético de las manganitas sintetizadas. ....	55
<b>Figura 4.4.</b> Variación de la magnetización específica con la temperatura cuando se aplica un campo externo de 10 kOe para la manganita $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCM). .....	56
<b>Figura 4.5.</b> Variación de la magnetización específica con la temperatura cuando se aplica un campo externo de 10 kOe para la manganita: $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ (LCSM).....	57
<b>Figura 4.6.</b> Derivada de la variación de la magnetización específica con la temperatura cuando se aplica un campo externo de 10 kOe para la $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCM), para la determinación de la temperatura de Curie.....	58
<b>Figura 4.7.</b> Derivada de la variación de la magnetización específica con la temperatura cuando se aplica un campo externo de 10 kOe para la manganita $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ (LCSM), para la determinación de la temperatura de Curie. .....	58
<b>Figura 4.8.</b> Curvas magnetización (M) frente a campo aplicado (B) a diferentes temperaturas de la manganita $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ .....	59
<b>Figura 4.9.</b> Curvas magnetización (M) frente a campo aplicado (B) a diferentes temperaturas de la manganita $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ .....	60

<b>Figura 4.10.</b> Curvas entropía magnética frente a la temperatura para diferentes campos magnéticos aplicados de la manganita $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ .....	61
<b>Figura 4.11.</b> Curvas entropía magnética frente a la temperatura para diferentes campos magnéticos aplicados de la manganita $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ .....	62
<b>Figura 4.12.</b> Macrofotos de polvos bifásicos de diferente composición: (a) 75LCM-25LCSM, (b) 50LCM-50LCSM y (c) 25LCM-75LCSM. ....	64
<b>Figura 4.13.</b> Difractogramas (DRX) de polvos bifásicos de diferente composición: 75LCM-25LCSM, 50LCM-50LCSM y 25LCM-75LCSM tratados térmicamente a 1300 °C durante 2 h. ....	64
<b>Figura 4.14.</b> Micrografía obtenida mediante MEB del polvo bifásico de composición: 50LCM-50LCSM tratado térmicamente a 1300 °C durante 2 h....	65
<b>Figura 4.15.</b> Ciclo de histéresis magnético de mezclas de polvos para obtener los compuestos bifásicos. Se incluyen los resultados de los polvos precursores con fines de comparación. ....	66
<b>Figura 4.16.</b> Ciclo de histéresis magnético de compactos sinterizados a 1300 °C para obtener los compuestos bifásicos. Se incluyen los resultados de los polvos precursores con fines de comparación. ....	67
<b>Figura 4.17.</b> Curva de dependencia de la magnetización específica (a 10 kOe de campo aplicado) con la temperatura presentada por todos los compósitos. ....	69
<b>Figura 4.18.</b> Derivada de la curva de dependencia de la magnetización específica (a 10 kOe de campo aplicado) con la temperatura presentada por todos los compósitos. ....	69
<b>Figura 4.19.</b> Isotermas (curvas de magnetización a temperatura constante), para el compósito 50LCM:50LCSM, en un rango de temperatura de -30 °C a 54 °C....	71

**Figura 4.20.** Isotermas (curvas de magnetización a temperatura constante), para el compuesto 25LCM:75LCSM, en un rango de temperatura de -30 °C a 80 °C.. 72

**Figura 4.21.** Isotermas (curvas de magnetización a temperatura constante), para el compuesto 50LCM:50LCSM, en un rango de temperatura de -30 °C a 54 °C.. 73

**Figura 4.22.** Isotermas (curvas de magnetización a temperatura constante), para el compuesto 25LCM:75LCSM, en un rango de temperatura de -30 °C a 54 °C.. 74

## Capítulo I. Introducción

Las primeras máquinas de frío o sistemas sencillos de refrigeración, aparecieron por la necesidad del ser humano de conservar los alimentos, desde hace cientos de años, lo cual permitía al humano asentarse en zonas determinadas. Anterior a este desarrollo tecnológico, se recogía la nieve o el hielo en invierno y se guardaba durante el verano en habitaciones de adobe o en cavidades excavadas en zonas frescas para conservarlo, a modo de aislante térmico [32]. Fue hasta 1913 cuando se desarrolló el primer refrigerador doméstico, el cual era accionado a mano, y en 1918, cuando se logró el primero con motor eléctrico.

Los sistemas de refrigeración domésticos convencionales, son dispositivos capaces de enfriar, es decir, de extraer el calor de los productos, y expulsarlo al exterior (desde una zona de baja temperatura hacia otra de alta temperatura), generalmente mediante el uso de un motor eléctrico, que a través de un sistema de compresión-expansión de un gas, puede absorber el calor del sistema y cederlo al medio, logrando un ciclo de calentamiento-enfriamiento.

El funcionamiento de estos sistemas se basa en la compresión de los gases y la evaporación de los líquidos, es decir, en el calor implicado en los cambios de estado durante un ciclo térmico, el cual se analiza termodinámicamente mediante un ciclo de Carnot (inverso), que se define como un proceso reversible que utiliza un gas perfecto, que consta de dos transformaciones isotérmicas y dos adiabáticas. En el caso de la máquina frigorífica se absorbe calor de la zona de baja temperatura y se expulsa hacia una zona de mayor temperatura haciendo necesario el suministro de trabajo hacia la máquina [32].

Los sistemas de refrigeración actuales precisan de refrigerantes, los cuales son fluidos responsables de los procesos de evaporación-licuefacción que absorben o ceden calor durante los ciclos. Actualmente se usan dos refrigerantes, el denominado R134a, un hidrofluorocarbono (HFC), no muy perjudicial para la capa de ozono, pero contaminante atmosférico que actúa como agente del cambio climático, y el llamado R600a, cuyo componente básico es el isobutano, el cual es

muy inflamable y nocivo para el medio ambiente, por lo que sólo se puede emplear en pequeñas cantidades, disminuyendo su eficiencia.

El trabajo con refrigerantes presenta una serie de riesgos ambientales, dadas sus condiciones de trabajo, las fugas de los gases en los ciclos de refrigeración son un riesgo importante, aunque estos sustituyeron a otros gases más dañinos, aun no se logra emplear un gas que no afecte a la capa de ozono, o que no contribuya al efecto invernadero, o que realmente sea eficiente sin que contamine. Por otro lado, aunado a la problemática ambiental, se busca mejorar la eficiencia de los sistemas de refrigeración con gases, los cuales presentan valores alrededor del 20% y según reportes sobre sistemas de refrigeración magnética es posible alcanzar valores cercanos al 60%.

Para minimizar el efecto de refrigerantes dañinos, en los últimos años se ha estado investigando una refrigeración alterna, la refrigeración magnética, la cual no emplea gases contaminantes, basando su capacidad de refrigeración en el fenómeno magnetocalórico, el cual se define como un cambio reversible de temperatura ( $\Delta T$ ) que experimenta el material cuando existe una variación del campo en un proceso adiabático; o bien. Como el cambio reversible de entropía magnética ( $\Delta S$ ) si la variación del campo se realiza en un proceso isoterma. En dicha parte del ciclo de refrigeración, una disminución en la intensidad de un campo magnético aplicado externamente permite que los dominios magnéticos de un material magnetocalórico se desorienten por la agitación magnética que es propiciada por los fonones (originados por la variación de la energía térmica) presente en el material [40].

La finalidad de la refrigeración magnética es evitar el uso de los gases dañinos para la atmósfera, y aumentar la eficiencia que se obtiene en los sistemas tradicionales. En lugar de utilizar gases, se emplean sólidos magnéticos, en vez de compresión-expansión, se trabaja con ciclos de imanación-desimanación, lo cual mejora la eficiencia el proceso, además de disminuir notablemente el impacto medio-ambiental de los sistemas de refrigeración, por el incremento de la temperatura y la promoción del efecto invernadero.

Dentro del grupo de materiales magnéticos, que son útiles en los sistemas de refrigeración magnética debido a sus propiedades magnetocalóricas, se tienen diversas aleaciones metálicas constituidas principalmente por tierras raras, tales como gadolinio, el disprosio, el erbio etc. Sin embargo, como es sabido el uso de estos elementos implica un costo económico elevado, incluyendo que son reactivos con el medio ambiente (oxidante). Ante tal situación es necesario llevar a cabo estudios sobre nuevos materiales que sean económicos y que manifiesten el efecto magnetocalórico de manera eficiente. Dentro de las alternativas, se han llevado a cabo diversos estudios sobre materiales cerámicos basados en óxido de manganeso, especialmente las manganitas con estructura cristalina tipo perovskita, las cuáles por su bajo costo de producción y las propiedades magnetocalóricas que presentan son prometedoras para su uso en refrigeración magnética [32].

Estudios previos han mostrado que las manganitas son una muy buena alternativa a los sistemas metálicos, por su bajo costo, baja reactividad con el medio ambiente, alta resistividad eléctrica y buenas características magnetocalóricas, siendo la única limitante el estrecho rango de aplicación, la cual dependerá de la manganita empleada y que le otorga el rango de temperatura para la aplicación de estos materiales. Es lo anterior que ha motivado al desarrollo de esta tesis, enfocado en el estudio de las propiedades magnetocalóricas.

## 1.1 Antecedentes

Los materiales magnetocalóricos (MC) tienen un interés científico y tecnológico actual porque muestran varias ventajas en comparación con los materiales utilizados en los procesos de refrigeración convencionales, basados en el ciclo de compresión-expansión de un gas contaminantes [1-2]. Estos materiales pueden contribuir al desarrollo de sistemas de refrigeración con mayor eficiencia de enfriamiento, menor ruido, la posibilidad de construir dispositivos más compactos, no requieren el uso de gases que agotan la capa de ozono o relacionados con el efecto invernadero, por lo tanto, son ecológicos.

El efecto magnetocalórico (EMC) es un fenómeno físico que presentan algunos materiales y que consiste en manifestar un cambio notable en la temperatura interna cuando el material se magnetiza adiabáticamente. Se descubrió que el gadolinio muestra el EMC más alto cerca de la temperatura ambiente ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), entre 270 y 310 K. Sin embargo, el EMC se llevó más lejos después del descubrimiento del EMC gigante en  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  [2], que muestra EMC dos veces más grande que el Gadolinio sin alea [3]. No obstante, la temperatura de trabajo de  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  es de aproximadamente 276 K, que es mucho más baja que la de Gd de 294 K, lo que hace que esta aleación sea difícil de usar en refrigeradores magnéticos a temperatura ambiente. El EMC es presentado por una amplia gama de materiales, sin embargo, la mayoría de ellos son caros y difíciles de procesar en una atmósfera de aire; Además, no muestran el EMC a un campo magnético razonable ( $<2\text{ T}$ ) y temperatura (alrededor de la temperatura ambiente) [4]. Por esta razón, hoy en día, los investigadores están centrando sus esfuerzos en el estudio de los óxidos como materiales MC, especialmente, manganitas con estructura de perovskita. Algunas de las ventajas de estos compuestos son: sus elementos no son caros, no hay problema para ser procesados en una atmósfera de aire, son estables en algunos ambientes corrosivos, exhiben un buen efecto magnetocalórico en campos magnéticos bajos, pueden adaptarse para trabajar por encima de TA, algunos de ellos presentan el EMC gigante comparable con la aleación  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ , y problemas medioambientales menos agresivos durante su procesamiento de síntesis y eliminación de residuos [5].



Todos los materiales con estructura cristalina tipo perovskita, y en particular, la manganita de lantano dopada con calcio con esta estequiometría,  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LCM), presenta el llamado mecanismo de doble intercambio entre los iones  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$  junto con el súper intercambio, lo que resulta en un alto orden ferrimagnético (FM), magnetorresistencia colosal (CMR) y, en consecuencia, alto efecto MC. Esta manganita muestra un cambio de entropía magnética máxima ( $|\Delta S_{\text{max}}|$ ) en el rango de 2 a 10 J / kg K, correspondiente a la potencia de enfriamiento relativa (RCP) de aproximadamente 124 a 294 J / kg a 10 a 50 kOe, respectivamente [5 - 7]. La transición ferrimagnética-paramagnética (FM-PM) de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  policristalino es seguida por cambios estructurales, conocidos como transición de fase magnética de primer orden (FOPT, por sus siglas en inglés) [8-9]. Debido a que el ancho de la región de transición FM-PM en los materiales FOPT es estrecho, el rango de temperatura de trabajo de los dispositivos electrónicos basados en CMR es limitado. Además, las grandes pérdidas histéricas de los materiales FOPT son perjudiciales para la potencia de enfriamiento del refrigerante en aplicaciones de refrigeración. Adicionalmente, este compuesto tiene una temperatura de Curie (TC) de aproximadamente 260 K [10], que es demasiado baja para aplicaciones de TA [1]. Por lo tanto, para usar esta manganita lantano como material de MC, es necesario superar estas restricciones. Se puede extender la región de transición FM-PM al modificar el FOPT de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  a una transición de fase de segundo orden (SOPT), y la temperatura de Curie se puede aumentar por encima de TA modificando la interacción FM en el intercambio doble, a través de la modificación de la estructura cristalina [11]. Se puede lograr fabricando materiales  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  de baja dimensión (películas delgadas y nanopartículas). Sin embargo, exige equipos caros, lo que aumenta el costo del material [12]. Otra forma es dopando elementos adecuados en los sitios de Mn y / o La / Ca [6,13-19]. Se ha demostrado que esta ruta puede modular la temperatura de Curie (Tc) de manganita, que está relacionada con un trastorno causado por un desajuste de tamaño en este sitio de la estructura cristalina de la perovskita [4]. El dopaje con cationes monovalentes y divalentes puede aumentar la Tc de LCM. Sin embargo, el dopaje con cationes monovalentes crea vacantes de oxígeno, lo que aumenta la conductividad iónica / electrónica mixta, lo que resulta en un efecto

perjudicial para las propiedades magnetocalóricas. Recientemente, se han reportado algunos estudios sobre el efecto de dopaje en  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  por diferentes cationes, tales como: Sr, Ba, Na, Fe, Co, Cr y Ni.

Entre otras sustituciones divalentes en manganitas de lantano, las manganitas de lantano dopadas con estroncio  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  han mostrado características notables como material MC potencial [20-26]. Informes recientes han demostrado que estas manganitas pueden alcanzar más del 60% del RCP que el Di-s puro al 30% de su costo [1-3]. Thanh y col. [8] informó la síntesis de nanopartículas de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , que alcanzó valores de  $|\Delta S_{\text{max}}|$  en el rango de 1.47 a 1.38  $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  para  $x$  igual a 0.10 y 0.12, respectivamente, bajo un campo magnético aplicado de 10 kOe. Phan y col. [26] presentaron un estudio similar; demostraron que  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  muestra valores altos de  $|\Delta S_{\text{max}}|$ , hasta 10.5  $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  alrededor de TA, sin embargo, se obtiene bajo un campo magnético alto aplicado de 5 T, y sobre una estructura cristalina aislada. Estos resultados han sido confirmados recientemente por Jeddi y col. [23], quien encontró un material policristalino  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.1$ ) que alcanza  $|\Delta S_{\text{max}}|$  y RCP de 5.26  $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  y 262.53  $\text{JKg}^{-1}$ , respectivamente, sin embargo, bajo  $\mu_0H$  de 5 T. En este sentido, Efrat y col. [13] estudió el comportamiento de estas manganitas dopadas con Sr en campos magnéticos bajos, y concluyó que la reducción del campo aplicado a 2 T es concomitante con la reducción de  $|\Delta S_{\text{max}}|$  hasta 1  $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ , acortando su rango de aplicación.

Las manganitas de lantano dopadas con calcio y estroncio se han logrado obtener mediante mecano-síntesis que presentan muy buen cambio de entropía (hasta 5.26  $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) alrededor de temperatura ambiente, sin embargo, su capacidad de refrigeración es todavía baja (RCP alrededor de 100  $\text{JKg}^{-1}$ ), la cual depende del ancho de la curva de entropía versus temperatura. Para asegurar su aplicabilidad en sistemas reales, es necesario mantener los valores de entropía obtenidos mediante mecano-síntesis, los cuales se encuentran alrededor de 5  $\text{J/kg}\cdot\text{K}$ , e incrementar la capacidad de refrigeración. Es por lo anterior, que se propone sintetizar mezclas homogéneas de manganitas con diferentes temperaturas de

Curie y diferentes cambios de entropías magnéticas, que permitan incrementar notablemente su capacidad de refrigeración.

## **1.2 Planteamiento del problema**

Los sistemas de refrigeración convencionales, a base de compresión-expansión de gases refrigerantes representan uno de los mayores contaminantes que afectan a la atmósfera, a la vez que forman parte de los sistemas que consumen más energía del planeta. El planeta incrementa anualmente su temperatura, lo que obliga al uso de una mayor cantidad de sistemas de refrigeración, convirtiendo esta situación en un ciclo vicioso que conlleva una contaminación y agravando el efecto invernadero.

Como alternativa, la refrigeración magnética ha mostrado ser capaz de mejorar la eficiencia de los procesos de refrigeración que se utilizan actualmente, requiriendo menos energía para su funcionamiento, tanto a nivel doméstico como a nivel industrial. Adicionalmente, se pueden fabricar sistemas de refrigeración más compactos y menos ruidosos. Por otro lado, al sustituir los gases refrigerantes, los cuales son contaminantes, se puede disminuir el impacto ambiental y contribuir a la reducción del calentamiento global.

El mayor reto para el desarrollo de la refrigeración magnética reside en la selección de los materiales que presentan el efecto magnetocalórico, EMC, los materiales que han resultado más atractivos son aleaciones a base de gadolinio, las cuales son muy caras por contener elementos de tierras raras cuya disponibilidad y demanda para diversas aplicaciones las convierten en materiales estratégicos y en consecuencia de alto costo, otras propuestas presentan rangos de temperatura muy estrechos o muy bajas, como los materiales que presentan las fases de Laves donde se combina Co con tierras raras, también existe otro grupo de materiales, donde el rango de temperatura de trabajo, a la cual el efecto magnetoeléctrico es óptimo, pero se encuentra muy alejado de la temperatura ambiente.

Adicionalmente, la gran mayoría de los materiales desarrollados hasta el momento muestran un efecto magnetocalórico gigante (EMCG) sólo a campos tan altos

como 50 kOe, por dichos motivos existe una gran necesidad de buscar materiales que manifiesten valores similares de EMC pero, aplicando campos magnéticos más bajos (< 2 Teslas).

En este contexto, se deben enfocar los esfuerzos de investigación sobre materiales que sean fáciles de procesar, poco reactivos con el medio ambiente o sus componentes, con elevada estabilidad química, 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 cercana a la temperatura ambiente, y preferentemente que su EMC se produzca en un amplio rango de temperatura, para un mayor campo de aplicación.

Estudios previos, realizados por el grupo de investigación denominado Procesos químicos y físicos del estado sólido de la UAEH, demuestran que las manganitas de lantano dopadas con calcio y con estroncio han mostrado características magnetocalóricas muy interesantes alrededor de la temperatura ambiente, sin embargo, el rango de temperatura para la aplicación de estos materiales es limitado a un máximo de 50 °C, es por ello que se propone analizar el efecto magnetocalórico de composites bifásicos de manganitas que trabajen a diferentes rangos de temperatura, permitiendo así ampliar notablemente su capacidad refrigerativa y por lo tanto su aplicación para sistemas de refrigeración.

#### **1.4. Hipótesis**

Mediante molienda de alta energía asistida con tratamientos térmicos, es posible obtener polvos de compósitos bifásicos de manganitas de lantano, constituidos por distintas proporciones de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LCM) y  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  (LCSM), y procesarlos mediante metalurgia de polvos convencional (compactación y sinterización). Los compósitos obtenidos presentarán buenas características magnetocalóricas, elevada variación de entropía magnética ( $\Delta S$ ), alta resistividad eléctrica ( $\rho$ ), una temperatura de Curie ( $T_c$ ) alrededor de temperatura ambiente y un rango de temperatura de trabajo más amplio, el cual se podría modular con el porcentaje de cada una de las manganitas que constituyan al compuesto.

## 1.5. Objetivos

### 1.5.1 Objetivo General

Sintetizar y evaluar el cambio de entropía magnética ( $\Delta S_m$ ) de compósitos a base de mezclas de manganitas tipo perovskita ( $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  y  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ ), sintetizados mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico, a través de la determinación de sus propiedades eléctricas y magnetocalóricas, para su posible aplicación como material magnetocalórico en sistemas de refrigeración magnética.

### 1.5.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico y analizar la composición química y la estructura cristalina de manganitas  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LCM) y  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  (LCSM).
- Obtener pastillas cilíndricas a partir de mezclas homogéneas de polvos de las manganitas sintetizadas (LCM:LCSM) en proporciones en peso 75:25, 50:50 y 25:75, mediante metalurgia de polvos convencional (compactación y sinterización), con adecuada resistencia mecánica para su manejabilidad.
- Caracterizar las propiedades eléctricas y magnéticas de compactos de manganitas  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  y  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ .
- Evaluar el comportamiento magnetocalórico y eléctrico de los compósitos (LCM:LCSM) obtenidos mediante metalurgia de polvos.

## Capítulo II. Marco Teórico

### 2.1 Cerámicos

Los cerámicos son materiales inorgánicos cristalinos, constituidos por metales y no metales; siendo más usuales los óxidos, carburos y nitruros, por mencionarse algunos, estos materiales tienden a ser mecánicamente resistentes y duros, pero sumamente quebradizos y frágiles. Como los cerámicos tienen presente más de un tipo de átomo, uno de ellos puede donar sus electrones de valencia al otro átomo llenando la capa de energía externa del segundo átomo. Adquiriendo así una carga que les da el comportamiento de iones, uno como catión y otro como anión, al tener cargas eléctricas opuestas son atraídos entre sí. La fuerza de este enlace está relacionada con la energía de unión tan alta con la que cuentan todos los cerámicos haciendo así que tengan un punto de fusión elevado.

Los materiales cuentan con determinado arreglo en los átomos que nos permiten poder clasificarlos, en materiales cristalinos y amorfos.

En el procesamiento de materiales siempre se ha buscado tener un orden periódico para lograr una estabilidad termodinámica y poder maximizar sus propiedades, solo que en los cerámicos amorfos durante su proceso de formación no logran obtener un arreglo periódico, puesto que los átomos e iones no ocupan sus posiciones regulares haciendo que su orden sea de corto alcance.

Los vidrios en función a su estructura es un material amorfo en su mayoría, obtenidos de un líquido fundido y un orden de corto alcance en sus átomos. Están basados principalmente en sílice y algunas de sus aplicaciones más comunes son la fibra óptica, en utilidades domésticas, automovilística y en cientos de aplicaciones más.

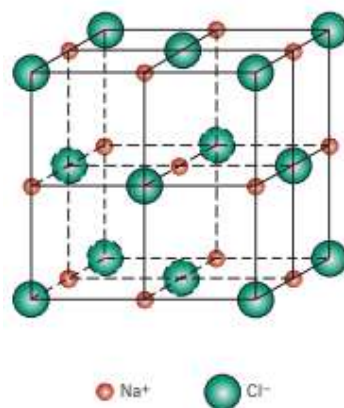
A los vidrios se les puede tratar de manera térmica para así aumentar sus propiedades, un ejemplo puede ser la resistencia. Existe un proceso de formación de cristales pequeños dentro de la misma estructura del vidrio, en el que se obtienen materiales conocidos como vidrios-cerámicos. Pueden fabricarse hasta 99.9% cristalinos y son bastante resistentes [49].

El arreglo de los átomos en una microestructura toma un papel importante para obtener diferentes propiedades y así dar lugar a la aplicación que ejercerá.

Los cerámicos al ser materiales iónicos deben de tener una estructura con neutralidad eléctrica para que se puedan empaquetar de manera eficiente donde los arreglos de los átomos son una función importante para determinar sus propiedades. La estructura cristalina de los materiales cerámicos dependerá del radio de los elementos que lo constituyen y del tipo de unión. La mayoría de las estructuras simples se puede construir sobre un anión con cationes que residen en los intersticios disponibles. Los tipos de estructuras se pueden clasificar de acuerdo con las relaciones entre cationes y aniones y se designan con AX, AX<sub>2</sub>, AB<sub>2</sub>X<sub>4</sub> y así sucesivamente donde A y B representan a los cationes y X el anión.

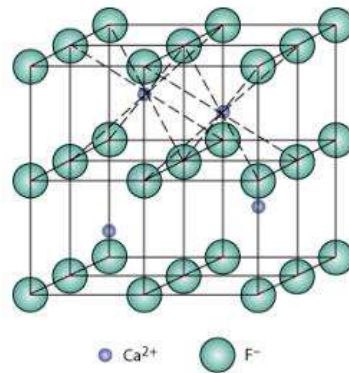
Algunas de las estructuras se describen a continuación para comprender su ordenamiento y conjuntamente el nombre que se les asigna para su identificación:

Estructura AX, también conocido como sal de roca es un compuesto binario unido radio con radio, donde la estructura consta de una red cúbica de aniones muy compactas en la que todas las posiciones intersticiales octaédricas están ocupadas con cationes, ambos aniones y cationes están coordinados octaédricamente. Algunos compuestos que cuentan con esta estructura pueden ser el MgO, CaO, SrO, BaO, MnO, FeO, CoO [50].



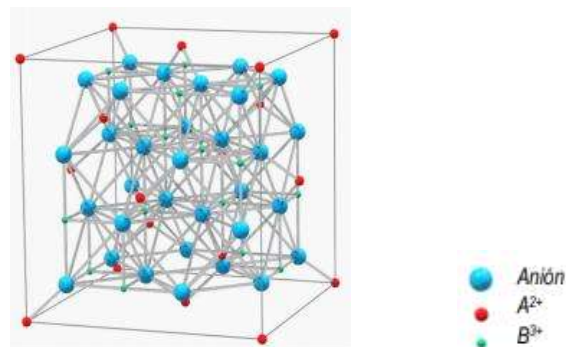
**Figura 2.1** Estructura AX o Sal de Roca [52].

Estructura  $AX_2$ , fluorita, formada por compuestos binarios en los que la carga del catión es el doble que el anión, para la carga neutra se requiere un mayor número de aniones que de cationes en la estructura, para compuestos con radios superiores a 0.73 la coordinación es favorable, para esta estructura donde están los  $HfO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SrCl_2$ ,  $PrO_2$ ,  $PbF_2$  entre otros.



**Figura 2.2** Estructura  $AX_2$  o Fluorita [52].

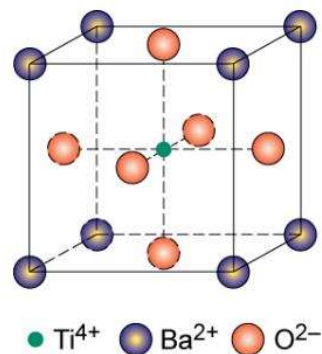
Estructura  $AB_2X_4$  o espinela, consiste en un empaquetamiento cúbico compacto, centrado en las caras de oxígenos con metales divalentes, cationes que ocupan un octavo de los sitios octaédricos y los cationes metálicos trivalentes que ocupan la mitad de los sitios octaédricos. Teniendo algunos compuestos representativos como la  $ZnFe_2O_4$ ,  $CdFe_2O_4$ ,  $MnFe_2O_4$ ,  $MgAl_2O_4$ ,  $NiCr_2O_4$ .



**Figura 2.3** Estructura  $AB_2X_4$  o Espinela [52].



Estructura  $ABX_3$  o perovskita, consiste en un anión cúbico en la que una cuarta parte de los iones son reemplazados por un catión grande altamente cargado, los cationes ocupan una cuarta parte de los intersticios octaédricos. La estabilidad ideal de la estructura depende de los tamaños relativos de los cationes. La mayoría de los compuestos forman estructuras de perovskita distorsionadas en las que los átomos están ligeramente desplazados, esto reduce la simetría de la estructura haciendo que la mayoría de las perovskitas sean ortorrómbicas o monoclinicas [50]. Algunos compuestos con esta estructura son:  $CaTiO_3$ ,  $BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $CdTiO_3$ ,  $SrZrO_3$  y otros óxidos superconductores, como es el caso del  $LaMnO_3$  llamado manganita.



**Figura 2.4** Estructura  $ABX_3$  o Perovskita [52].

## 2.2 Cerámicos Avanzados

En función a la aplicación de los cerámicos la clasificación estará dividida en: tradicionales y avanzados. Los primeros constituidos por tres componentes básicos: arcilla, sílice y feldespato donde algunas de las aplicaciones más comunes se encuentran en azulejos, muebles para baño, construcciones, recubrimientos, etc. Por otro lado, los cerámicos avanzados que son materiales que a diferencia de los anteriores estos necesitan un control estricto de su pureza, su microestructura, al igual que un procesamiento y una síntesis definida para alcanzar las condiciones óptimas y así adquirir las propiedades deseadas.

Así mismo las aplicaciones tecnológicas en las que se pueden desarrollar son verdaderamente amplias, por ejemplo, en las propiedades eléctricas se encuentran los óxidos conductores, superconductores, aisladores y piezoeléctricos, las aplicaciones ópticas dan función a vidrios, láseres, fibras ópticas. Y en las propiedades magnéticas se encuentran cintas de grabación, ferrofluidos, circuladores, aisladores, inductores, imanes, por mencionar algunos.

En los cerámicos avanzados están incluidos los carburos, boruros y óxidos donde lo que los caracteriza son sus propiedades físicas y mecánicas a altas temperaturas. Por ejemplo la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) conocida por su alta resistencia es utilizada en operaciones a elevados rangos de temperatura, el nitruro de aluminio que cuenta con una alta conductividad térmica y a su vez es un buen aislante eléctrico empleado como material de sustrato para circuitos integrados, otro ejemplo común es el carburo de silicio que tiene una alta resistencia a la oxidación incluso por encima del punto de fusión del acero, empleándolo para recubrimiento de metales y abrasivos. Y en el caso de los óxidos encontraremos innumerables aplicaciones destacando uno en particular; el óxido de manganeso.

## 2.3 Manganitas

Las manganitas son un cerámico avanzado con una estructura cristalina de tipo perovskita el cual tiene al manganeso como su elemento central, tienen la fórmula general  $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$ , donde A representa los elementos de tierras raras trivalentes como el La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Tb, Y, etc. y B representa a los iones alcalinotérreos divalentes como Sr, Ca, Ba y Pb o también los iones  $\text{Na}^{1+}$ ,  $\text{K}^{1+}$ ,  $\text{Ag}^{1+}$  etc [44].

Para ciertos dopajes de A y B, estas manganitas presentan transiciones a estados ferromagnéticos acompañados de cambios en las conductividades térmicas y eléctricas, la estructura cristalina de las manganitas es la perovskita cúbica  $\text{ABX}_3$ , que constituye una de las estructuras más básicas e importantes en el área de la ciencia del estado sólido. Esto no sólo se debe a su relativa simplicidad, sino también al hecho de que la estructura permite una amplia variedad de sustituciones químicas en los lugares A, B y X, en función de los radios iónicos y que satisface los criterios de neutralidad de carga proporcionando versatilidad en

una gran cantidad de aplicaciones tecnológicas, donde se busca cada vez más desarrollar materiales con una temperatura crítica más alta a fin de operar en un intervalo de temperatura más amplio por encima de la temperatura ambiente.

Cuando un cierto dopante bivalente es introducido en el sitio del La, modifica los huecos en el sistema, provocando cambios directamente en la propiedades magnéticas, eléctricas, estructurales y de transporte.

Goldsmidt definió el factor de tolerancia,  $t$  de la perovskita de la forma:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (\text{ec. 1})$$

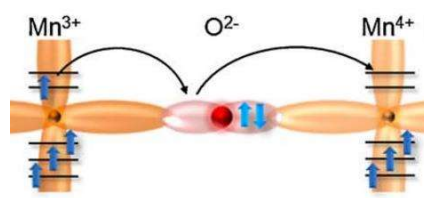
Donde  $r_A$  y  $r_B$  son los radios de los cationes A y B, respectivamente, y  $r_O$  (equivalente a  $r_X$ ) es el radio del anión. Donde la estructura cristalina Perovskita es estable solo si el factor  $t$  se encuentra entre 0.9 y 1, conforme  $t$  se acerca a la unidad la estructura cubica se hace más estable. Desviaciones de este valor indican la formación distorsionada de la ideal.

La composición  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  posee un extenso diagrama de fases, en el cual el paramagnetismo (P), ferromagnetismo (F), antiferromagnetismo (AF) y orden de carga (CO) están determinados por la temperatura  $T$  y el nivel de dopaje  $x$ . En general, el radio iónico medio y el desorden catiónico juegan roles determinantes en las propiedades físicas de las manganitas. El transporte eléctrico está fuertemente correlacionado con las propiedades magnéticas, siendo en general tipo semiconductor la fase P, metálica la fase F y aislante el CO. Debido a esta correlación, las manganitas suelen presentar el fenómeno de magnetorresistencia colosal. Los análisis de estabilidad térmica de diferentes materiales dependen de un gran número de factores, en este caso los elementos empleados para generar dopajes.

Las manganitas son mejor conocidas por sus propiedades magnetorresistivas colosales, pero también muestran grandes valores de  $\Delta S_M$  en comparación con otros óxidos de metales de transición [46].

El 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 la interacción de doble intercambio; entre más grande el número de esos pares, más grande la magnetización y el cambio de entropía magnética. Esta correlación entre los iones de manganeso debe ser a  $x=0.3$ , asumiendo que cada ion de metal divalente introducido produce un ion  $Mn^{4+}$ . Generalmente, el gran cambio de entropía magnética de las manganitas tipo perovskita se origina principalmente de la variación de la doble interacción de intercambio de los iones  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$ , además el fuerte acoplamiento espín-red también juega un rol importante [43].

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 TC haciendo que esta última y la magnetización de saturación sean fuertemente dependientes del dopante y la cantidad de este mismo.



**Figura 2.5** Acoplamiento magnético en óxidos de manganeso en la interacción de doble intercambio [53].

## 2.4 Efecto Magnetocalórico

El efecto magnetocalórico (EMC) describe el comportamiento térmico de un material cuando este es expuesto a un campo magnético cambiante [2]. En otras palabras el término EMC debe ser considerado más ampliamente como la descripción del proceso de variación de entropía del subsistema magnético [47].

El efecto magnetocalórico se caracteriza por el cambio de entropía de un proceso isotérmico ( $\Delta S_M$ ) y por el cambio de temperatura de un proceso adiabático ( $\Delta T_{ad}$ ) a través de la variación de un campo magnético [42].

El proceso de calentamiento y enfriamiento que experimenta el material a través de la variación en el campo magnético puede ser descrito de manera general para el caso de un material ferromagnético cercano a su temperatura de orden magnético. Cuando a un campo magnético se le aplica de forma adiabática, sus momentos magnéticos se ordenan, lo cual reduce la parte magnética de la entropía total del sólido. Con el objetivo de mantener la entropía total constante en el proceso adiabático, la entropía de la red cristalina debe aumentar ocasionando que el material se caliente [42]. En un proceso reversible, un ferromagnético se enfría a medida que la entropía magnética se incrementa, y la entropía de la red disminuye si el campo magnético es retirado adiabáticamente. La composición química, la estructura cristalina y el estado magnético de un compuesto están entre los parámetros intrínsecos más importantes que determinan el efecto magnetocalórico. Los factores extrínsecos incluyen la temperatura, la presión circundante y el signo de cambio del campo magnético cuando su magnitud se ha incrementado o disminuido [2].

### 2.4.1 Termodinámica del efecto magnetocalórico

Para el efecto magnetocalórico en un material sólido es necesario conocer la entropía total bajo la acción de un campo magnético aplicado, la cual está compuesta por la contribución de la red cristalina ( $S_{red}$ ), de los electrones conductores ( $S_{ei}$ ), de los momentos magnéticos atómicos ( $S_{mag}$ ) y del núcleo

atómico ( $S_{nuc}$ ) esta última es despreciable en comparación a las anteriores. En la ecuación 2 se muestra cómo varía la entropía total en un sólido:

$$S(T, H, P) = S_{el}(T, H, P) + S_{mag}(T, H, P) + S_{red}(T, H, P) \quad (ec. 2)$$

Cuando un material magnético es sometido a un cambio magnético cambiante por  $\Delta H = H_f - H_i$  a presión constante, dos procesos pueden ocurrir. 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) y, por lo tanto permanece a temperatura constante. En este proceso la entropía de un sólido magnético cambia:

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = (S(T)_{H_f} - S(T)_{H_i})_T \quad (ec. 3)$$

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

El segundo es 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 es constante. La temperatura de un material magnético es sustituida por:

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = (T(S)_{H_f} - T(S)_{H_i})_S \quad (ec. 4)$$

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

Por lo tanto  $\Delta S_M$  y  $\Delta T_{ad}$  representan las dos características cuantitativas del efecto magnetocalórico ambas siendo funciones de la temperatura inicial  $T_0$  y el cambio de campo magnético ( $\Delta H = H_f - H_i$ ).

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 flecha horizontal en la figura 2.6. 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  $S(T)_H$  representado con la flecha vertical. En la figura 2.6 podemos observar que al aumentar el campo magnético se incrementa el orden magnético disminuyendo la entropía dando como resultado que  $\Delta S_M(T, \Delta H)$  sea negativa y por otro lado que  $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$  sea positiva y el sólido magnético se caliente. Los signos de  $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$  y  $\Delta S_M(T, \Delta H)$  se corresponden inversamente cuando el campo magnético se reduce [2].

En este diagrama las líneas sólidas representan la entropía total en dos campos magnéticos diferentes:  $H_0 = 0$  y  $H_1 > 0$ .  $\Delta S_M$  muestra la variación de la entropía magnética y  $\Delta T_{ad}$  la variación de la temperatura adiabática. La línea punteada muestra la entropía de red y la entropía electrónica (no magnética) combinadas, y las líneas segmentadas muestran la entropía magnética en ambos campos.  $S_0$  y  $T_0$  son la entropía y la temperatura en un campo magnético cero,  $S_1$  y  $T_1$  son la entropía y temperatura en un campo magnético elevado  $H_1$ .

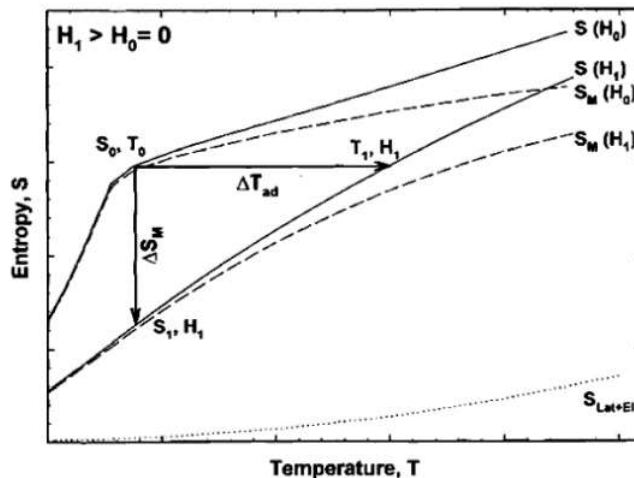


Figura 2.6 Diagrama S-T que describe el efecto magnetocalórico [2].

Si tanto la magnetización y la entropía son funciones continuas de la temperatura y el campo magnético, entonces el cambio de entropía isobárico-isotérmico puede estar relacionado a la magnetización (M), la intensidad de campo magnético (H), y la temperatura absoluta (T) usando las relaciones de Maxwell [2].

$$\left(\frac{\partial S_M(T,H)}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H \quad (\text{ec. 5})$$

Que para un proceso isotérmico e isobárico después de ser integrada se obtiene:

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_{H_I}^{H_F} dS_M(T, H)_T = \int_{H_I}^{H_F} \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H dH \quad (\text{ec. 6})$$

Es así como los materiales magnetocalóricos aprovechan este efecto y dan lugar al desarrollo de una gran línea de investigaciones que buscan generar materiales óptimos que se desempeñen de la mejor manera y sean económicos sumando a esto una relación amigable con el medio ambiental.

## 2.5 Materiales magnetocalóricos

En los últimos años se ha intensificado la investigación sobre el EMC descubriendo materiales con grandes valores, especialmente compuestos formados por lantánidos y magnetitas. El gadolinio es uno de los materiales más ampliamente estudiados, tiene el mayor valor del EMC a temperatura ambiente. Antes del descubrimiento del gran efecto magnetocalórico en aleaciones de gadolinio-silicio-germanio  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})$ , el EMC se consideraba exclusivo de las transformaciones magnéticas de segundo orden, por lo tanto el material refrigerante (material magnetocalórico) tenía que tener un gran momento magnético asociado, restringiendo las investigaciones a compuestos conformados por lantánidos. No obstante, como en las transformaciones de primer orden el cambio de entropía magnética se concentra en un intervalo de temperaturas muy estrecho, se pueden encontrar grandes efectos magnetocalóricos en materiales que no contienen tierras raras ni grandes momentos magnéticos [2].



Es por eso que los compuestos del tipo manganita han captado el interés de los investigadores, debido principalmente al efecto de la magnetorresistencia colosal (MRC). Efecto muy importante en el desarrollo de dispositivos utilizados como sensores, encontrando que esta propiedad depende fuertemente de: el elemento dopante y la cantidad (concentración de  $x$ ), deficiencia de oxígeno, estructura cristalina del material y la temperatura.

## **2.6 Refrigeración magnética**

La refrigeración magnética aprovecha el efecto magnetocalórico para reemplazar los procesos de compresión y expansión de los sistemas convencionales por procesos de magnetización y desmagnetización de un material magnetocalórico representada esquemáticamente en la figura 2.7.

Es una tecnología de enfriamiento ambientalmente amigable. Esta no utiliza químicos que desgastan la capa de ozono (CFC), químicos peligrosos ( $\text{NH}_3$ ), o gases de efecto invernadero (HCFC e HFC), porque reemplaza los refrigerantes del ciclo de vapor por un refrigerante magnético y un fluido, que puede ser agua o helio dependiendo de la temperatura de aplicación [48].

La manifestación del efecto magnetocalórico como un cambio de entropía isotérmico o un cambio de temperatura adiabático, permite obtener diferentes ciclos termodinámicos. El ciclo de Carnot se realiza en dos procesos de cambio de temperatura adiabático y dos procesos de cambio de entropía isotérmico para poder estudiar el efecto magnetocalórico. La aplicación del ciclo de Carnot se restringe a temperaturas inferiores a 20 K, debido al aumento de la capacidad de calor con el aumento de la temperatura. Al aumentar la capacidad de calor disminuye el EMC y aumenta la energía necesaria para cambiar el orden magnético del material. El intervalo de temperaturas de operación está limitado por el cambio de temperatura adiabático a temperaturas inferiores a 22 K [48].

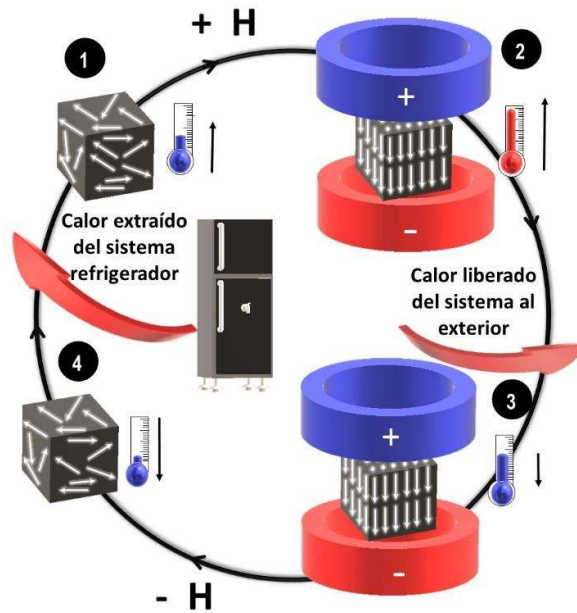


Figura 2.7 Representación del ciclo de refrigeración magnética [33].

### 2.6.1 Capacidad refrigerativa

La capacidad refrigerativa (CR) está definida como el calor transferido desde el extremo frío ( $T_1$ ) al extremo caliente ( $T_2$ ) en un proceso termodinámico de refrigeración ideal.

$$CR(T) = -\int_{T_1}^{T_2} \Delta S_M(T) dT \quad (\text{ec. 7})$$

### 2.6.2 Transiciones de fase magnética

Existen dos tipos de transiciones de fase magnéticas, transiciones de primero y de segundo orden. En las transiciones de segundo orden, las primeras derivadas del potencial termodinámico con respecto a las coordenadas termodinámicas generalizadas son continuas, mientras que en las transiciones de primer orden estas derivadas son discontinuas. Esto significa que los parámetros termodinámicos determinados por las derivadas cambian en el punto de transición,

continuamente para las transiciones de segundo orden y discontinuamente para las transiciones de primer orden [47].

El cambio de entropía puede dividirse en un cambio de entropía estructural y un cambio de entropía magnética. Este cambio de entropía estructural explica la diferencia significativa entre las propiedades magnetocalóricas de los materiales que exhiben una transformación magneto-estructural de primer orden y aquellos que muestran una transformación magnética de segundo orden [2].

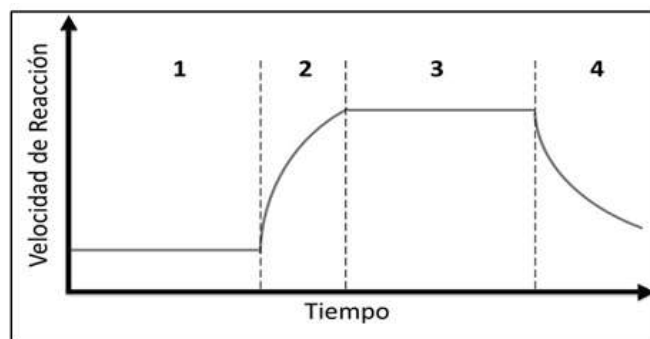
Las principales aplicaciones de la refrigeración magnética han sido en licuefacción de gases, aplicaciones aeroespaciales, aplicaciones médicas de imanes de resonancia magnética y el enfriamiento de sensores infrarrojos para aplicaciones científicas y militares. Otra diferencia importante entre los refrigeradores convencionales y los refrigeradores magnéticos es la cantidad de energía perdida ocurrida durante el ciclo de refrigeración. La eficiencia de enfriamiento en refrigeradores magnéticos que trabajan con Gadolinio se ha mostrado que alcanza el 60% del límite teórico, comparado con solo el 40% de los mejores refrigeradores de compresión de gas. Esta eficiencia aún más alta también tendrá como resultado una reducción en la liberación de CO<sub>2</sub>.

## **2.7 Molienda de alta energía**

La principal característica de todas las reacciones en estado sólido es que implican la formación de una interface entre los reactivos. Asimismo el incremento de la fase final implica la difusión de átomos de los reactivos a través de la interface, la cual constituye una capa-barrera para otras reacciones, haciendo que todas estas reacciones necesiten de altas temperaturas para que se puedan producir [51].

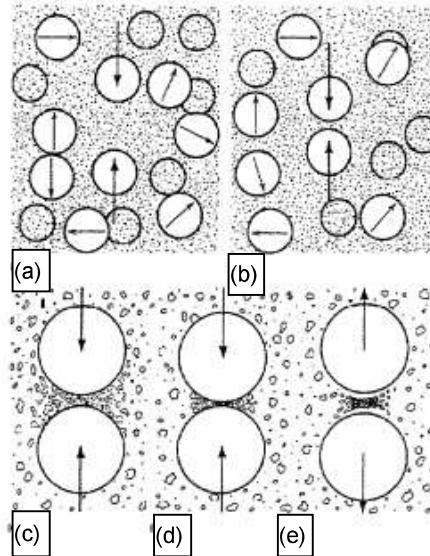
Los procesos de mecano-síntesis se basan en energía mecánica para producir reacciones químicas a temperatura ambiente, las cuales normalmente requieren altas temperaturas, los productos finales obtenidos son polvos ultra finos con distribuciones anchas de partícula.

El método general de mecanosíntesis consiste en una serie de procesos como se puede ver en la figura 2.8 donde observamos que la reacción ocurre antes del término del tratamiento mecánico (fase 1) y es determinada por la excitación térmica, la cual depende de la temperatura de reacción. La aplicación de energía mecánica resulta en un aumento significativo de la velocidad de reacción (fase 2); después, esta se estabiliza y permanece constante bajo las mismas condiciones (fase 3). Por último, después de la interrupción del tratamiento, la velocidad de reacción vuelve a disminuir.



**Figura 2.8** Grafico de la velocidad de reacción en el proceso de mecanosíntesis [51].

La molienda mecánica puede proporcionar el medio para incrementar la cinética de reacción, ya que durante la molienda las continuas fracturas de las partículas producen un aumento del área de contacto entre las partículas debido a la reducción de tamaño de partícula y permite superficies limpias para entrar en contacto repetidamente. Esto origina que ocurra la reacción sin necesidad de difusión. Como consecuencia, reacciones que necesitan de altas temperaturas se pueden lograr [51].



**Figura 2.9** Mecanismo de colisión bola-polvo-bola en un proceso de molienda de alta energía.

a) y b) Aproximación de las bolas, c) Atrapado y compactación de partículas, d) Aglomeración, e) Abandono del aglomerado por energía elástica [51].

Dependiendo de las condiciones de molienda, dos cinéticas de reacciones pueden ser posibles: la reacción puede extenderse a un pequeño volumen durante cada colisión, con lo que se produce una gradual transformación, o si la reacción tiene una entalpia lo suficientemente grande, una reacción de autocombustión puede ser iniciada.

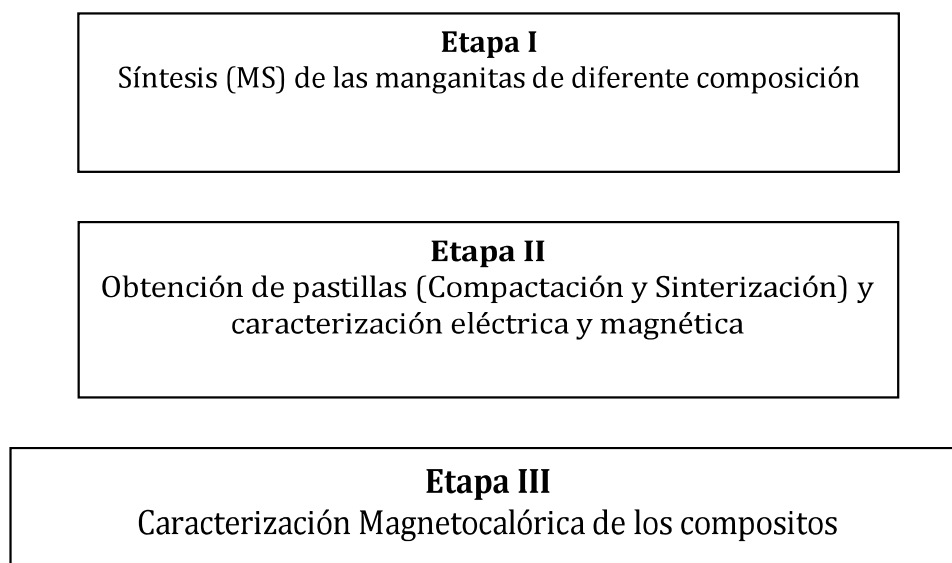
Entre las operaciones que se producen en la molienda mecánica como consecuencia de los continuos impactos de alta energía a las que son sometidas las partículas por parte de las bolas se destacan repetidas microforjas, soldaduras en frío; proceso en el que las bolas consiguen adherir y unir diferentes partículas.

## Capítulo III. Metodología experimental

En este apartado se describe el desarrollo experimental que se llevó a cabo para alcanzar cada uno de los objetivos planteados en la presente tesis, y que se engloba en el objetivo general. Adicionalmente se presentan los materiales, instrumentos y ensayos empleados para el desarrollo experimental de este trabajo.

### 3.1 Diseño experimental

El trabajo se dividió en tres grandes etapas para poder cubrir los objetivos específicos, las cuales se presentan en la Figura 3.1.



*Figura 3.1. Diagrama de flujo experimental.*

Una vez que se obtuvieron los pesos por medio de los cálculos estequiométricos para cada uno de los óxidos de partida, se inició con la etapa I donde se realizó la síntesis de las manganitas, denominadas M1:  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , M2:  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  y las mezclas de ambas en diferentes proporciones en peso M1:M2, particularmente se analizaron de la siguiente manera 50:50, 25:75 y 75:25 en proporciones en peso. La síntesis se llevó a cabo mediante molienda de alta

energía y posteriormente se sometieron a tratamiento térmico con el fin de suministrar la energía faltante para lograr obtenerlas. En esta etapa se caracterizaron las manganitas sintetizadas, así como las mezclas, para garantizar que la estructura cristalina y las características magnéticas corresponden a las manganitas objeto de interés.

En la etapa II, tal como se describe en la figura 3.1 se realiza la compactación y sinterizado de las (MS) para obtener las pastillas. Se elaboró por medio de compactación uniaxial en prensa hidráulica, y en el sinterizado las pastillas se sometieron a 1300°C durante 3 h, con la finalidad de contribuir a la densificación y unión química entre las partículas de polvos. Estas pastillas o compactos, se caracterizaron eléctricamente y magnéticamente, en función de la temperatura, debido a que van a trabajar en rangos alrededor de la temperatura ambiente, por lo que es interesante conocer su comportamiento.

Por último, en la etapa III se realizó la caracterización magnetocalórica de los diferentes compósitos con la finalidad de analizar su comportamiento y capacidad de refrigeración.

### 3.2 Materiales

En la Tabla 3.1 se muestran los reactivos que fueron empleados como materiales de partida, los cuales se utilizaron directamente del proveedor, sin ser sometidos a tratamientos previos de preparación.

**Tabla 3.1** Materiales de partida.

<b>Reactivo</b>	<b>Pureza</b>	<b>Marca</b>
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99%	SIGMA-ALDRICH
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.99%	SIGMA-A
CaO	99.99%	ALDRICH
SrO	99.99%	ALDRICH



*Figura 3.2. Macrofoto de los reactivos empleados como materiales precursores.*

### 3.3 Instrumentos

#### Molino de alta energía

El mezclador, SPEX 8000D es un molino de bolas de alta energía con abrazaderas dobles que muele de 0.2 hasta 10 gramos de muestras secas y quebradizas. Ideal para la aleación mecánica, mezcla de polvos y reducción de tamaños de partícula entre otros usos. El vial, que contiene la muestra junto con una o más bolas, se sacuden en un movimiento complejo que combina cambios de vaivén con movimientos laterales cortos en cada extremo del vial. En este trabajo se empleó para la activación mecánica de los óxidos de partida y obtener polvos con diferentes composiciones M1:  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  y M2:  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ , y posteriormente para realizar la mezcla de los polvos M1 y M2, en sus tres diferentes composiciones 50:50, 25:75 y 75:25, en peso.



*Figura 3.3 Molino de alta energía SPEX 8000D.*



### **Prensa Hidráulica**

Prensa hidráulica Enerpac, capaz de funcionar a presiones elevadas. Con la presurización y descompresión controlada (manual o automática), donde se puede obtener pastillas con densidad uniforme y tensiones internas reducidas. La cual se empleó para lograr compactar las pastillas de cada una de las mezclas, aplicando fuerzas de 6 y 10 ton y así lograr la condición geométrica necesaria para caracterizar los compósitos de manera eléctrica y magnética.

### **Horno tipo mufla tubular de alta temperatura**

Se utilizó un horno marca Lindberg/Blue con mufla de forma tubular, mostrado en la figura 3.4, el cual permite calentar desde temperatura ambiente hasta 1500° C y con distintas opciones de control de temperatura. Se utilizó para aplicar los tratamientos térmicos en los polvos obtenidos del proceso de activación mecánica, y mediante el proceso de difusión en estado sólido, conseguir las manganitas con las fases deseadas, adicionalmente, se empleó para el sinterizado de los compactos requeridos en la caracterización eléctrica de las manganitas.



*Figura 3.4 Horno tipo mufla de alta temperatura.*

### **Magnetómetro de muestra vibrante, MMV**

Equipo utilizado para la obtención de la curva de magnetización de un material, es una de las herramientas más usadas en la caracterización de materiales magnéticos. El MMV basa su principio de funcionamiento en la medición del voltaje inducido en un juego de bobinas, debido al cambio de flujo magnético ocasionado por el cambio periódico de la posición relativa entre una muestra magnética y las bobinas. Esta técnica se caracteriza por su versatilidad, facilidad de

implementación, bajo costo y alta sensibilidad. El cual se empleó para obtener los ciclos de histéresis magnéticos e isothermas magnéticos que nos ayudaran a analizar el comportamiento del material a diferentes temperaturas en el apartado de resultados.



*Figura 3.5 Magnetómetro de muestra vibrante.*

### **Difractómetro de rayos X**

Inel Equinox 2000. Instrumento de diseño convencional, para estudios de difracción de rayos X de alto rendimiento. Se dispone de un soporte de muestra programable de 30 posiciones para reducir drásticamente los tiempos de operación. Su funcionamiento se basa en la generación de disparos de rayos X que inciden en una muestra donde los rayos difractados son censados por un detector obteniendo así la estructura cristalina y tamaño de cristal del material estudiado y que en este trabajo nos ayudara a analizar los picos característicos del material e identificar la formación de las manganitas objeto de estudio a través de los difractogramas experimentales presentados más adelante.



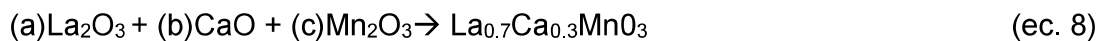
**Figura 3.6** Difractómetro de rayos X.

## 3.4 Desarrollo experimental

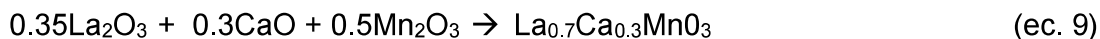
### 3.4.1 Cálculos estequiométricos

Debido a que el tipo y la cantidad del elemento dopante afectaran el EMC, se plantean los siguientes cálculos estequiométricos para controlar estos parámetros.

Primero desarrollamos la ecuación para la primera manganita dopada solo con calcio (LCM).



Se iguala estequiométricamente



Una vez igualada la ecuación con ayuda de los pesos moleculares de cada uno de los elementos se obtiene el PM total de la LCM.

**Tabla 3.2** Pesos moleculares de los elementos que contiene la manganita M1.

Elemento	PM g/mol
La	138.91 g/mol
Ca	40.08 g/mol
Mn	54.938 g/mol
O	16 g/mol

$$0.7 (138.91) + 0.3 (40.08) + (54.938) + 3 (16) \quad (\text{ec. 10})$$

Obteniendo así el peso molecular para LCM= **212.199 g/mol**

Calculo de pesos moleculares de los reactivos.

Se parte de 5 g para obtener los gramos de cada uno de los reactivos, empleando el peso molecular de cada uno de ellos.

**Tabla 3.3** Pesos moleculares de los reactivos para obtener la manganita M1.

Reactivo	PM
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	157.87 g/mol
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	325.82 g/mol
CaO	56.08 g/mol

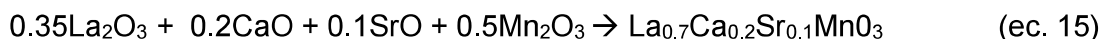
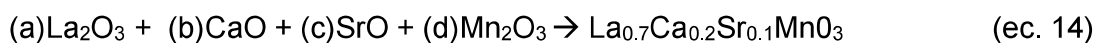
$$5\text{g LCM} \cdot \frac{1 \text{ mol LCM}}{212.199\text{g}} \cdot \frac{0.35\text{La}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol LCM}} \cdot \frac{325.82\text{g/mol}}{1 \text{ mol La}_2\text{O}_3} = 2.687\text{g La}_2\text{O}_3 \quad (\text{ec.11})$$

$$5\text{g LCM} \cdot \frac{1 \text{ mol LCM}}{212.199\text{g}} \cdot \frac{0.3\text{CaO}}{1 \text{ mol LCM}} \cdot \frac{56.08\text{g/mol}}{1 \text{ mol CaO}} = 0.3964\text{g CaO} \quad (\text{ec.12})$$

$$5\text{g LCM} \cdot \frac{1 \text{ mol LCM}}{212.199\text{g}} \cdot \frac{0.5\text{Mn}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol LCM}} \cdot \frac{157.87\text{g/mol}}{1 \text{ mol Mn}_2\text{O}_3} = 1.859\text{g Mn}_2\text{O}_3 \quad (\text{ec.13})$$

**Total= 4.9433 g de LCM**

Para la segunda manganita ahora dopada con estroncio (LCSM)



Se obtiene el peso molecular total

$$0.7 (138.91) + 0.2 (40.08) + 0.1 (87.62) + (54.938) + 3 (16) \quad (\text{ec. 16})$$

**PM LCSM = 216.953 g/mol**

$$5\text{g LCSM} \cdot \frac{1 \text{ mol LCSM}}{216.953\text{g}} \cdot \frac{0.35\text{La}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol LCSM}} \cdot \frac{325.82\text{g/mol}}{1 \text{ mol La}_2\text{O}_3} = 2.628\text{g La}_2\text{O}_3 \quad (\text{ec.17})$$

$$5\text{g LCSM} \cdot \frac{1 \text{ mol LCSM}}{216.953\text{g}} \cdot \frac{0.2 \text{ CaO}}{1 \text{ mol LCSM}} \cdot \frac{56.08\text{g/mol}}{1 \text{ mol CaO}} = 0.258\text{g CaO} \quad (\text{ec.18})$$

$$5\text{g LCSM} \cdot \frac{1 \text{ mol LCSM}}{216.953\text{g}} \cdot \frac{0.1\text{SrO}}{1 \text{ mol LCSM}} \cdot \frac{103.62 \text{ g/mol}}{1 \text{ mol SrO}} = 0.238\text{g SrO} \quad (\text{ec.19})$$

$$5\text{g LCSM} \cdot \frac{1 \text{ mol LCSM}}{216.953\text{g}} \cdot \frac{0.5\text{Mn}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol LCSM}} \cdot \frac{157.87\text{g/mol}}{1 \text{ mol Mn}_2\text{O}_3} = 1.819\text{g Mn}_2\text{O}_3 \quad (\text{ec. 20})$$

**Total= 4.9432 g de LCSM**

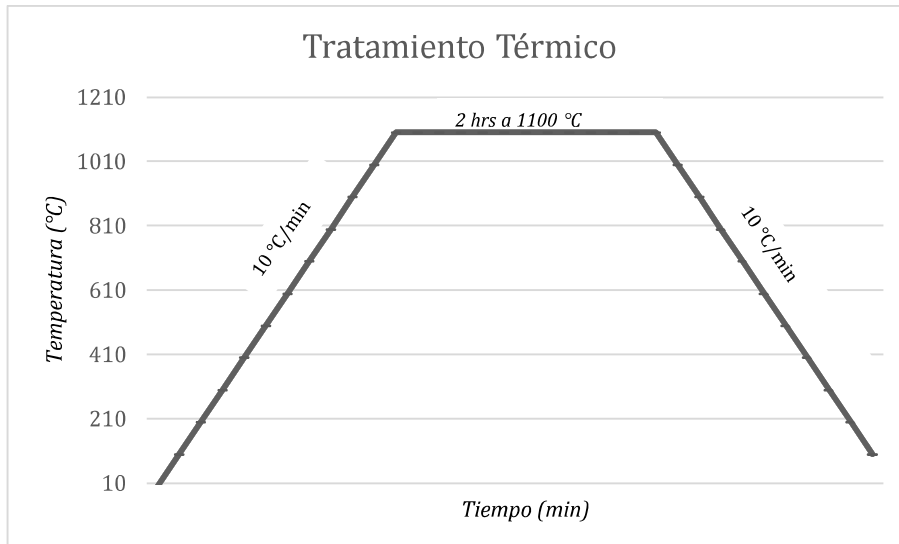
### 3.4.2 Síntesis de polvos de manganitas de lantano: dopadas y sin dopar con estroncio.

Una vez que se obtuvieron los pesos requeridos de cada precursor, se inició con la preparación del molino de bolas para sintetizar los polvos los cuales posteriormente nos ayudarían a formar las mezclas. Se designaron para el vial A formar la manganita  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  y para el vial B del molino  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ , agregando los reactivos y las bolas de molienda utilizando una relación de bolas polvo de 1:10.

**Tabla 3.4** Pesos requeridos de los precursores para cada vial.

Reactivo	Vial A (M1)	Vial B (M2)
$\text{La}_2\text{O}_3$	2.6872 g	2.628 g
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	1.859 g	1.8191 g
CaO	0.3964 g	0.258 g
SrO	-----	0.238 g
<b>Total</b>	<b>4.9433 g</b>	<b>4.9432 g</b>

Los precursores se sometieron a molienda de alta energía durante 4.5 horas. Al término de la molienda se recuperaron los polvos mediante los procedimientos necesarios obteniendo para el vial A: 4.7090 g y para el vial B: 4.5790 g. Los polvos activados fueron tratados térmicamente utilizando el horno tipo mufla bajo condiciones de 1100 °C durante 2 horas.



**Figura 3.7** Ciclo térmico de recocido sobre los polvos activados mecánicamente.



**Figura 3.8** Macrofoto de polvos obtenidos M1 y M2

### **3.4.3 Etapa I Mezclado de polvos de manganitas para obtener compósitos con distinta proporción en peso.**

De los 4.7090 g de LCM y 4.5790 g para LCSM que se obtuvieron se plantearon las tres diferentes composiciones 75:25, 50:50, 25:75 en proporciones en peso, tomando como total en peso 2 g y así poder compactar 3 pastillas para cada mezcla de 0.5 g cada una.

El tiempo de molienda para obtener mezclas homogéneas fue de 5 minutos en el molino de alta energía, es un tiempo relativamente corto porque no tiene como finalidad disminuir el tamaño de partícula ni promover la interacción química entre los compuestos.

**Tabla 3.5** Peso de cada componente según la proporción de cada compuesto

<b>Proporción (%)</b>	<b>Componente</b>	<b>Peso (g)</b>
75:25	*LCM	1.5
	**LSCM	0.5
50:50	*LCM	1.0
	**LSCM	1.0
25:75	*LCM	0.5
	**LSCM	1.5

\*LCM:  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

\*\*LSCM:  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$

#### **3.4.4 Etapa II Obtención de pastillas (compactación y sinterización)**

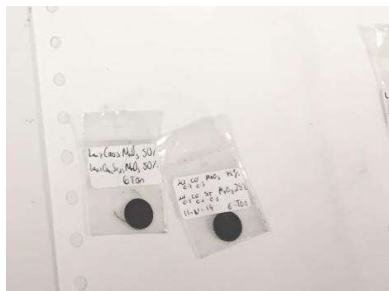
Las mezclas de polvos se sometieron a procesos de compactación y sinterización, se utilizó una prensa hidráulica para realizar la compactación uniaxial donde se accionan dos punzones opuestos oprimiendo el polvo contenido en los dados. El objetivo de la compactación es obtener la forma, y la densidad deseada de la pieza para poder llevar a cabo la caracterización eléctrica y magnética.

Se pesó 0.5 g de cada uno de los compósitos obtenidos, el proceso de compactación requiere adicionar el 2% de lubricante, por lo tanto se utilizó etilen-bis-estearamida adicionando 0.011 g de este último a un mortero y ambos se mezclaron, se hizo la preparación adecuada de la prensa hidráulica, del dado y los punzones y se inició el prensado de las pastillas.





**Figura 3.9** Macrofoto montaje de polvos compósitos en el dado de la prensa hidráulica.



**Figura 3.10** Macrofoto de pastillas a diferente composición.

Posteriormente las pastillas se sometieron a 1300°C durante 3 h, con la finalidad de contribuir a la densificación y unión química entre las partículas de polvos.

### **3.4.5 Etapa III Caracterización magnetocalórica de los compósitos**

Cálculos del efecto magnetocalórico

El efecto magnetocalórico 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  $H_f - H_0$  [34].

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  $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$  por medio de la capacidad calorífica, o la 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 6, ha sido sugerida como una técnica correcta para la rápida obtención de datos de cambio de entropía magnética.

Las técnicas de mediciones directas e indirectas tienen ventajas y desventajas [34, 35]. 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, se tienen grandes errores experimentales, especialmente si los valores de temperatura 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) [36].

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 [37].

Es importante mencionar que para poder determinar  $\Delta S_M$  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.

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  $\Delta T$  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 [39].

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

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \int_{H_1}^{H_F} \left( \frac{\delta M(T, H)}{\delta T} \right)_H dH \quad (\text{ec. 21})$$

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

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \sum_i \left( \frac{M(T + (\frac{\Delta T}{2}), H_i) - M(T - (\frac{\Delta T}{2}), H_i)}{\Delta T} \right) \Delta H_i \quad (\text{ec. 22})$$

En la cual  $\Delta H$  es la suma de  $\Delta H_i$   $M(T + \Delta T/2, H_i)$  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 [40-41].

## Capítulo IV. Resultados y Discusión

Este capítulo se centra en la presentación y discusión de los resultados obtenidos, de acuerdo al procedimiento experimental, el cual fue descrito en el capítulo III de esta tesis y se muestra en un diagrama de flujo en la Figura 3.1.

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 y la caracterización magnética de los materiales sintetizados. En un segundo apartado, se presentarán los resultados de la obtención de compactos de mezclas de manganitas, los cuales se obtuvieron mediante metalurgia de polvos convencional (prensado y sinterizado), los compactos se caracterizaron a través de la determinación de su densidad, las propiedades eléctricas y su variación con la temperatura, particularmente se centró el estudio en la determinación de la resistividad eléctrica por la relevancia que tiene en su aplicación como material magnetocalórico. Finalmente, en el último apartado, se presentan los resultados dirigidos a la caracterización del comportamiento magnetocalórico de los compósitos y su relación con la composición de los mismos.

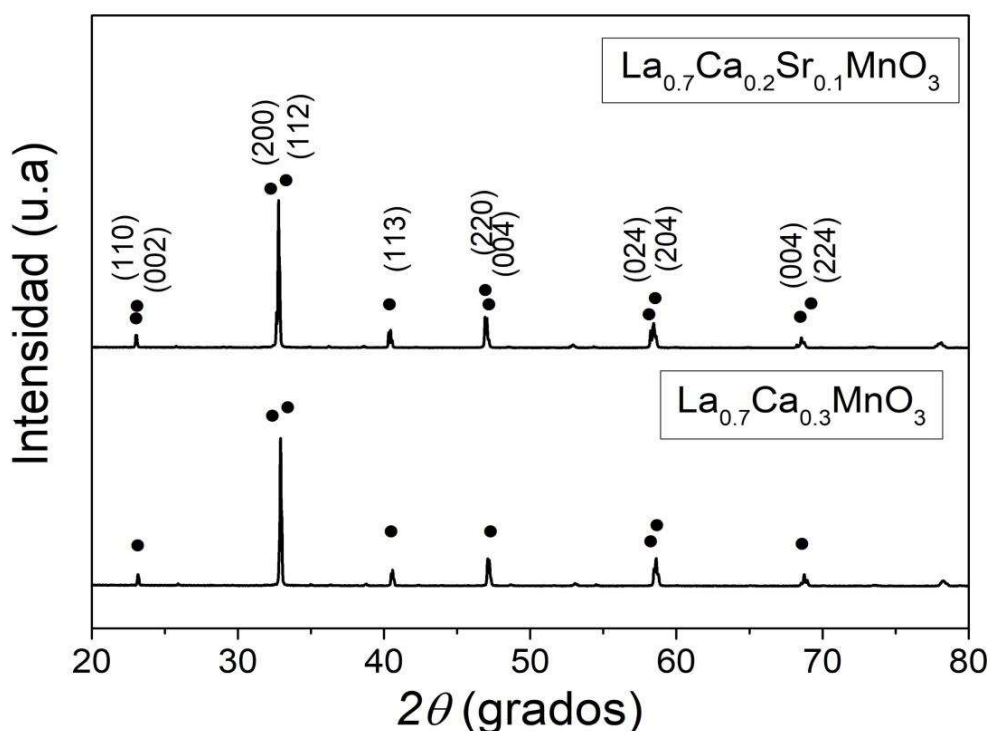
### 4.1 Síntesis y caracterización de manganitas de lantano: con y sin estroncio

A continuación, se presentan los resultados relacionados con la caracterización de las manganitas  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  y  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  nombradas LCM y LCSM respectivamente las cuales fueron sintetizadas mediante molienda de alta energía y tratamiento térmico, tal como se describió en el apartado 3 de esta tesis, considerando que los materiales empleados como precursores para la síntesis,

corresponden con las características expresadas por el proveedor, en este caso sigma-aldrich.

#### 4.1.1 Estructura cristalina

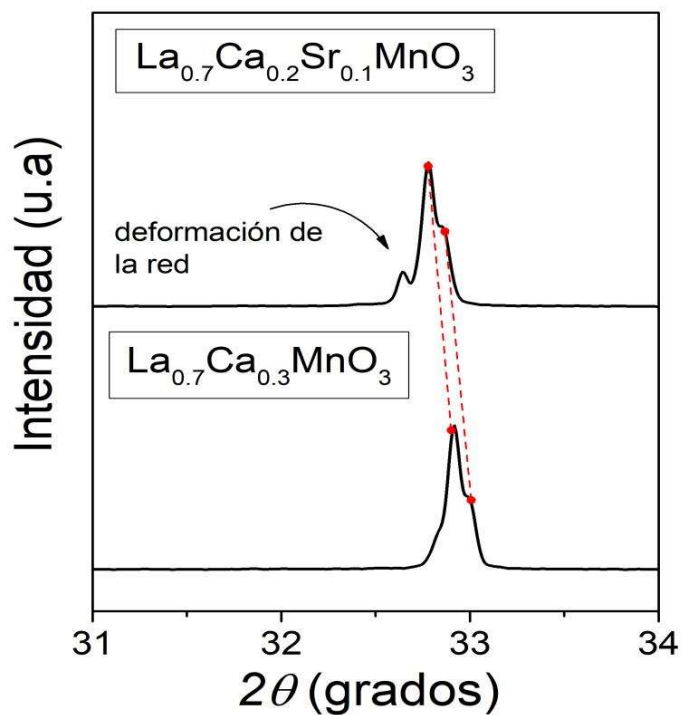
En la Figura 4.1 se presenta el difractograma de las manganitas de lantano sintetizadas, para obtener manganitas dopadas con fórmula:  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LCM) y  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  (LCSM).



**Figura 4.1.** Difractograma de las manganitas sintetizadas.

Tal como se observa en la Figura 4.1, la difracción de rayos X confirma la completa formación de las manganitas objeto de estudio, los picos de los difractogramas experimentales coinciden con los patrones de difracción de manganitas de lantano dopadas con calcio con estructura ortorrómbica, a través de la carta con ICSD # 88391. Se han incluido los índices de miller de los planos más importantes que difracta esta estructura, y en la Figura 4.2 se ha realizado un acercamiento en el rango de 2-theta entre 32 y 34 °, para mostrar el efecto del dopaje con Sr,

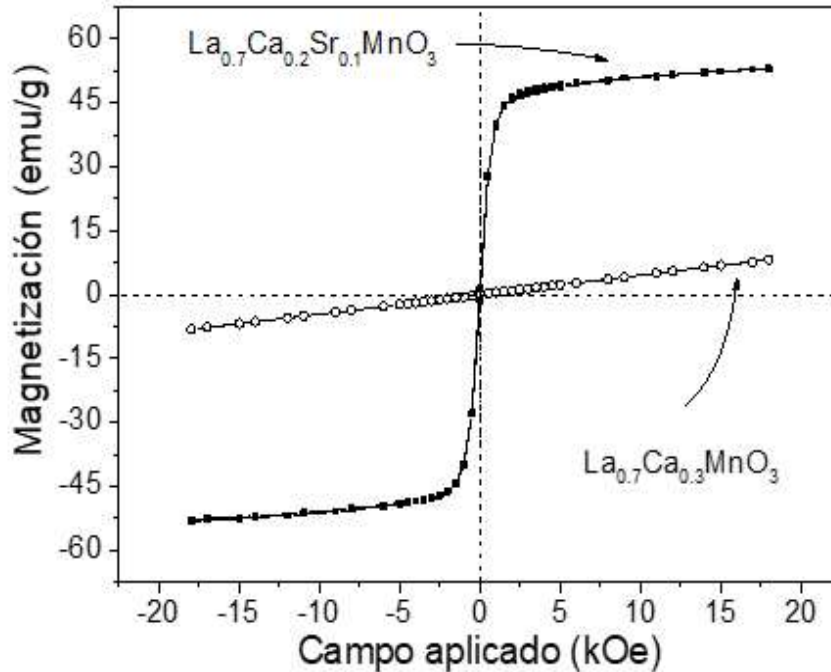
particularmente se observa un ligero desplazamiento de los picos, lo cual se asocia a pequeñas modificaciones en los parámetros de red, como se han introducido radios atómicos más grandes, la estructura llega a distorsionarse mecánicamente ya que el radio de  $\text{Ca}^{2+}$  es diferente al de  $\text{Sr}^{1+}$ , siendo 197.4 y 215.1 sus valores respectivamente, lo cual se atribuye a que la red cristalina de tipo perovskita que presenta la manganita no es perfectamente simétrica e incluye defectos puntuales extrínsecos que surgen del dopaje de cationes aliovalentes pero también comprenden defectos intrínsecos debido a una ocupación incompleta o desordenada de los sitios de la subred.



**Figura 4.2.** Ampliación del difractograma de las manganitas sintetizadas.

#### **4.1.2 Propiedades magnéticas**

Las manganitas sintetizadas se estudiaron desde el punto de vista magnético, a través de la determinación de su ciclo de histéresis magnético, en la Figura 4.3 se muestran los resultados obtenidos.

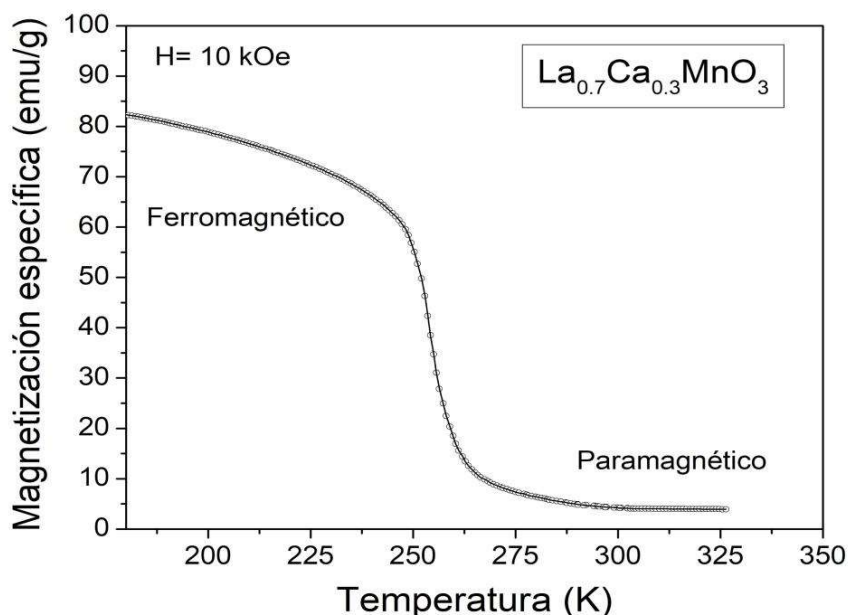


**Figura 4.3.** Ciclo de histéresis magnético de las manganitas sintetizadas.

Tal como se aprecia en la Figura 4.3, los materiales sintetizados presentan dos tipos de comportamiento magnéticos, la manganita de lantano dopada sólo con calcio, muestra un comportamiento paramagnético, ya que su ciclo de histéresis magnético es lineal y su susceptibilidad magnética es muy baja  $0.55 \text{ emu/g}\cdot\text{Oe}$  lo anterior era esperable, puesto que este material es sabido que presenta una temperatura de Curie, o temperatura de transformación paramagnético a ferromagnético por debajo de temperatura ambiente, por lo tanto este comportamiento es el esperado. Para la manganita de lantano dopada con calcio y estroncio, el ciclo de histéresis es el típico de un material ferromagnético, con una magnetización específica alrededor de  $46 \text{ emu/g}$  cuando se aplica un campo de  $18 \text{ kOe}$ , sin alcanzar la saturación, lo que significa que es posible incrementar la magnetización. Los resultados obtenidos junto con el análisis estructural, confirman que los materiales sintetizados corresponden a las manganitas objeto de estudio, y que poseen, a la temperatura de análisis, las propiedades esperadas de estos materiales.

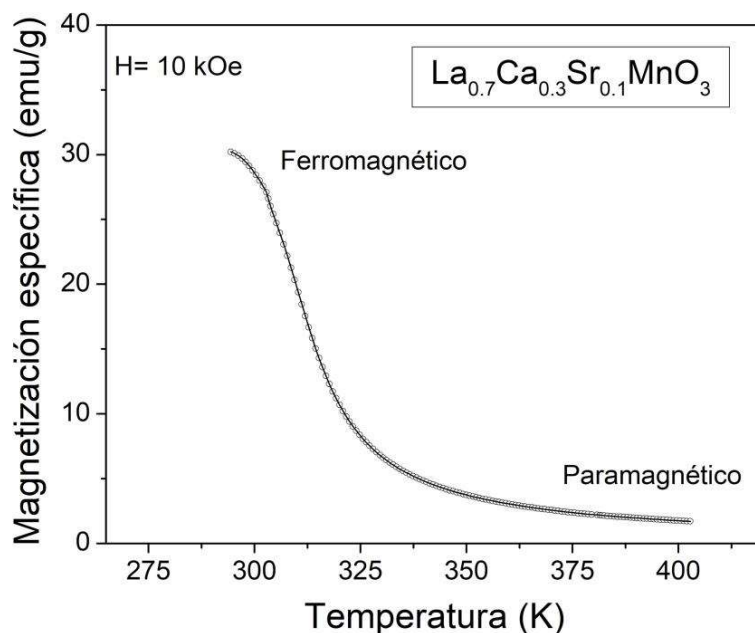
### 4.1.3 Dependencia de la magnetización con la temperatura: $T_c$

Para la determinación de la temperatura de Curie, que es la temperatura en la cual los espines de un material ferromagnético se desorientan completamente, por el efecto de la temperatura, para conformar un material paramagnético, se estableció mediante la magnetización en función de la temperatura, aplicando un campo externo fijo de 10 kOe, se muestran los resultados obtenidos para la manganita LCM y la manganita LCSM en las Figuras 4.4 y 4.5, respectivamente.



**Figura 4.4.** Variación de la magnetización específica con la temperatura cuando se aplica un campo externo de 10 kOe para la manganita  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LCM).

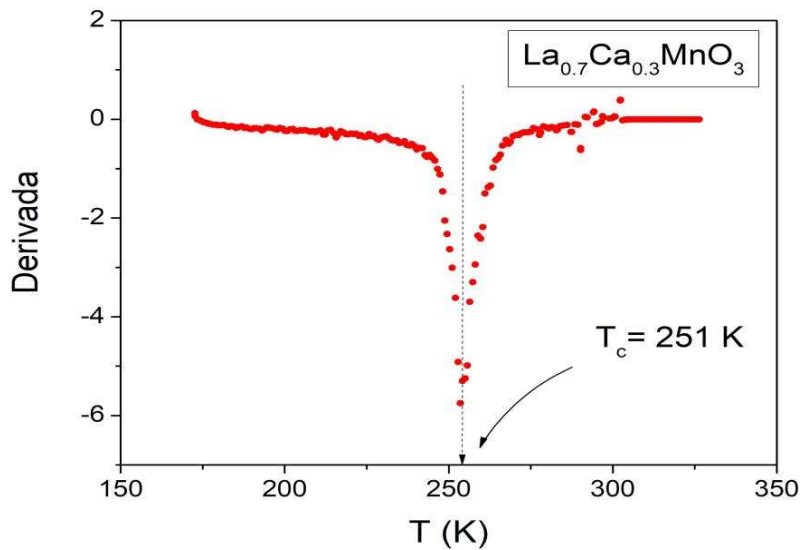




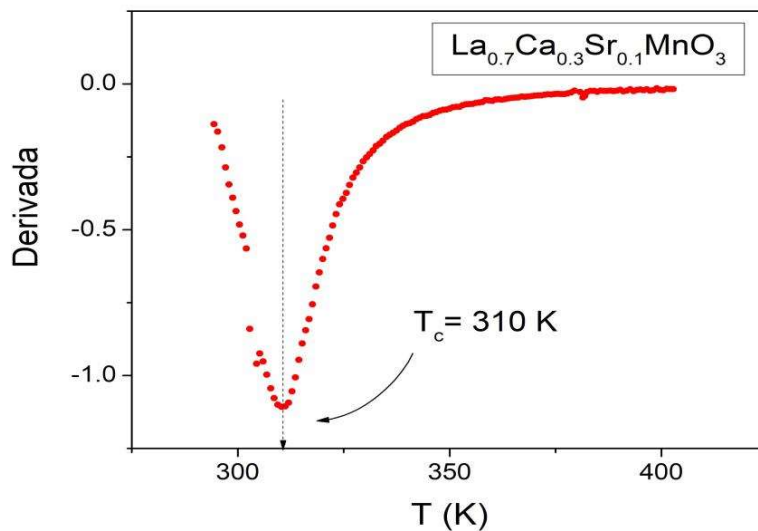
**Figura 4.5.** Variación de la magnetización específica con la temperatura cuando se aplica un campo externo de 10 kOe para la manganita:  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  (LCSM).

En la figura 4. 4 se muestra la manganita LCM donde al aumentar la temperatura la magnetización específica va disminuyendo, cuando se tiene una temperatura de 253 K la magnetización es de 42 emu/g y al llegar a 268.75 K esta baja drásticamente hasta 10 emu/g teniendo así una modificación radical en su comportamiento. Mientras que la manganita LCSM figura 4.5 se analizó en un rango de temperatura de 290 a 400 K y la magnetización que alcanza a 293.7 K es de 30.5 emu/g cuando el ensayo sube a una temperatura de 325 K su magnetización específica da como respuesta 7.5 emu/g.

Para determinar matemáticamente la temperatura de Curie, se realizó la derivada de la curva de variación de la magnetización con la temperatura, y se tomó el valor mínimo de la derivada, temperatura en la cual se produce el cambio de comportamiento ferromagnético a paramagnético, se muestran las curvas de determinación de las temperaturas de Curie para ambos compuestos en las Figuras 4.6 y 4.7.



**Figura 4.6.** Derivada de la variación de la magnetización específica con la temperatura cuando se aplica un campo externo de 10 kOe para la  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LCM), para la determinación de la temperatura de Curie.

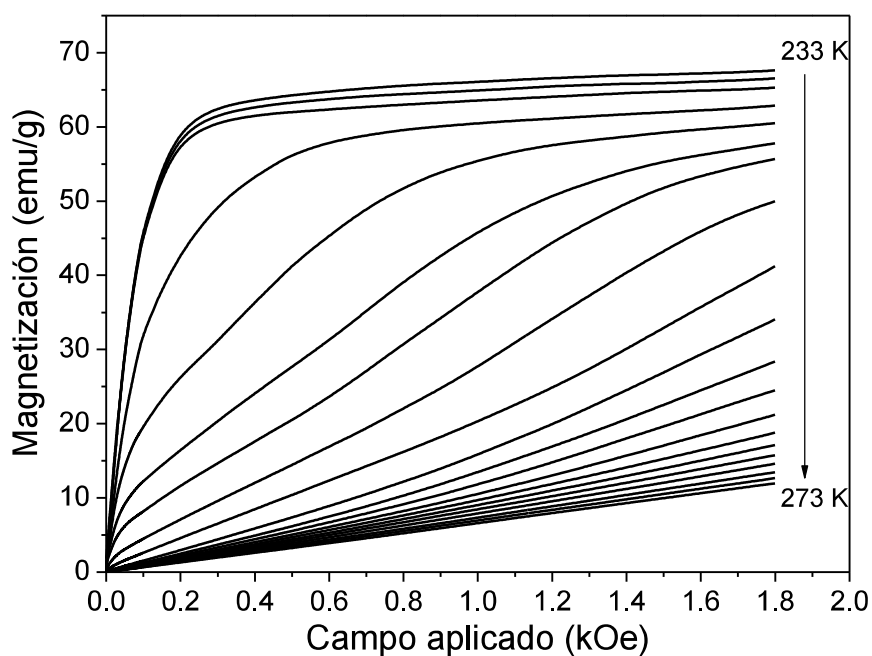


**Figura 4.7.** Derivada de la variación de la magnetización específica con la temperatura cuando se aplica un campo externo de 10 kOe para la manganita  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  (LCSM), para la determinación de la temperatura de Curie.

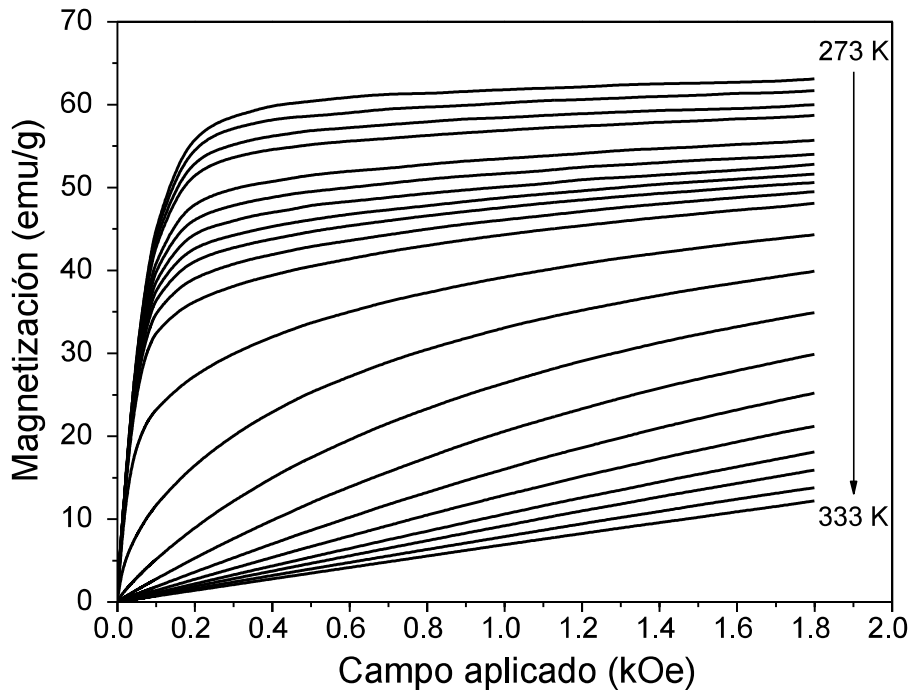
#### 4.1.4 Isotermas magnéticas

En las Figuras 4.8 y 4.9 se presentan las curvas de magnetización ( $M$ ) frente a campo aplicado ( $B$ ) a diferentes temperaturas de las dos manganitas estudiadas, dichos valores se han extraído del trabajo desarrollado por Taboada [29, 30]. Estas curvas se obtienen mediante la determinación de un ciclo de histéresis a diferentes temperaturas empleando un magnetómetro de muestra vibrante, dibujando únicamente el cuadrante de campos magnéticos positivos, sin embargo, se podría reproducir todo el ciclo de histéresis magnético.

En ambas curvas, independiente de la composición, se observa como a bajas temperaturas (debajo de la temperatura de Curie) el material tiene comportamiento ferromagnético, cuando llega a la temperatura de curie comienza el cambio a forma de línea recta y al llegar a temperaturas elevadas se obtiene completamente el comportamiento paramagnético.



**Figura 4.8.** Curvas magnetización ( $M$ ) frente a campo aplicado ( $B$ ) a diferentes temperaturas de la manganita  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  [29,30].



**Figura 4.9.** Curvas magnetización ( $M$ ) frente a campo aplicado ( $B$ ) a diferentes temperaturas de la manganita  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  [29, 30].

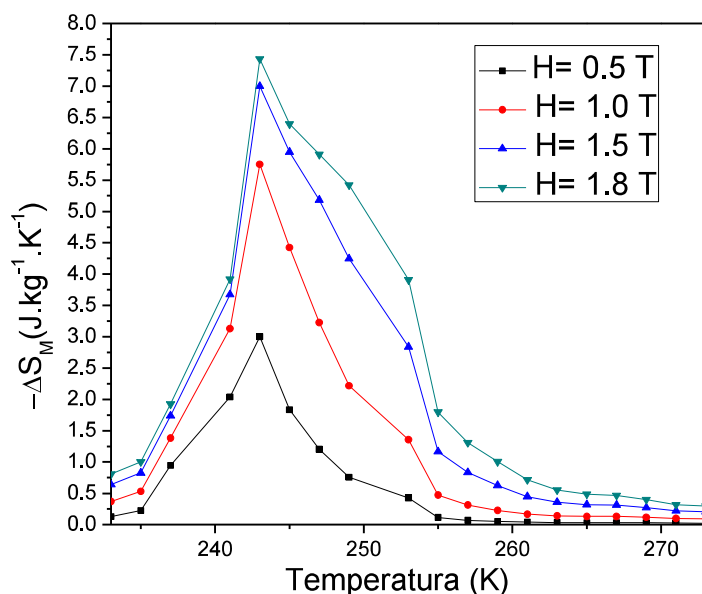
Estos ensayos fueron analizados para obtener el comportamiento magnetocalórico, tomando en cuenta cada uno de sus parámetros; magnetización, campo aplicado y temperatura. La magnetización fue analizada modificando la temperatura considerando un rango que cubriera la temperatura a la cual ocurre el cambio de comportamiento de los momentos magnéticos ( $T_c$ ) siendo 251 K y 310 K, para la composición LCM y LCSM respectivamente, se fue incrementando la temperatura paulatinamente en escala de 2 K y 3 K y se aplicó un campo magnético desde 0.5 hasta 1.8 kOe.

### 4.1.5 Entropía magnetocalórica

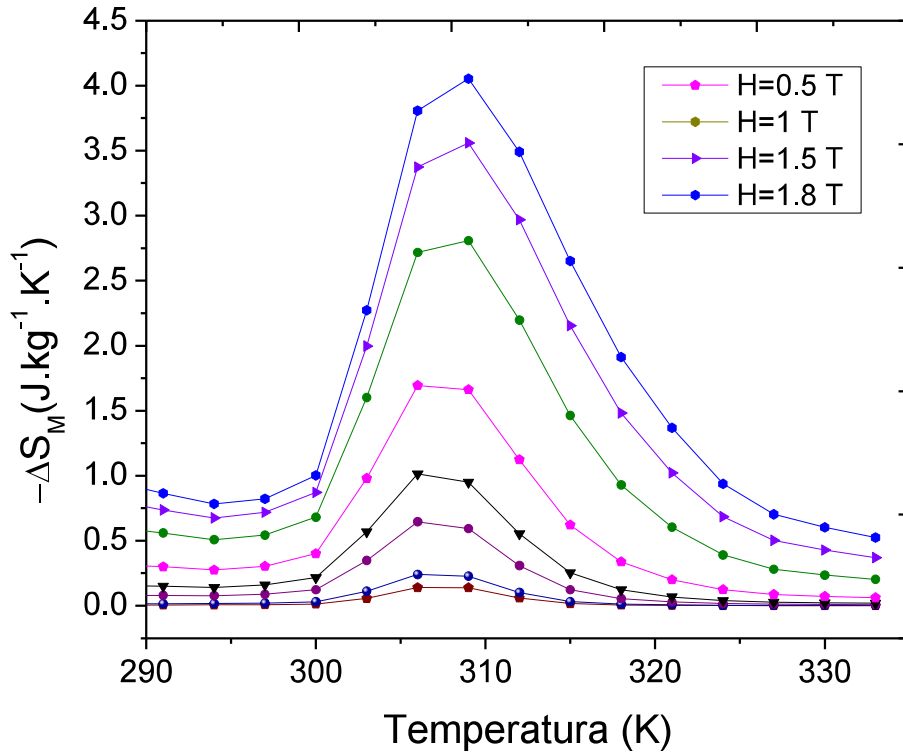
Complementariamente a las curvas isotérmicas, se recabó información sobre la entropía magnetocalórica generada por cada una de las manganitas sintetizadas independientes, las cuales son reportadas por Taboada y col. [29,32].

La entropía magnética es el desorden de los momentos magnéticos en un proceso isotérmico, cuando aplicamos un campo magnético, existe una disminución en la entropía magnética debido a la ordenación de los momentos magnéticos, como existe una modificación en la entropía total del material éste buscara mantenerse constante aumentando así la entropía de la red cristalina, ocasionando que el material se caliente. En el proceso inverso el material ferromagnético se enfría, al quitar el campo magnético, la entropía magnética aumenta. Dicho esto se destaca que la entropía magnetocalórica es uno de los parámetros intrínsecos más importantes que ayudaran a determinar el EMC del material.

Se muestran las curvas del cambio de entropía magnética con la temperatura a diferentes campos aplicados, en las figuras 4.10 y 4.11 para la manganita de lantano-calcio y la manganita de lantano-calcio-estroncio, respectivamente.



**Figura 4.10.** Curvas entropía magnética frente a la temperatura para diferentes campos magnéticos aplicados de la manganita  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  [30].



**Figura 4.11.** Curvas entropía magnética frente a la temperatura para diferentes campos magnéticos aplicados de la manganita  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  [29,32].

Tal como se observa en las Figuras 4.10 y 4.11, la máxima entropía magnética ubicada bajo las condiciones experimentales analizadas (máximo campo magnético aplicado de 1.8 kOe) fue de 7.5 y 4.11 Jkg/K, valores muy elevados para materiales cerámicos, lo cual se ha atribuido al proceso de síntesis empleado, la molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico [33].

Con base a los datos mostrados en párrafos anteriores sobre los antecedentes experimentales a este trabajo de tesis [30-33], se parte de dos materiales, que tienen muy buenas propiedades magnetocalóricas, lo cual se mide como la variación de entropía magnética, pero con una capacidad de refrigeración que es mejorable, se espera que la obtención de compuestos bifásicos, permitan incrementar capacidad calorífica, medida a través de la entropía magnetocalórica, puesto que se deberá ampliar el rango de temperatura de su aplicabilidad.

## 4.2 Obtención y caracterización de compuestos de manganitas de lantano

En el capítulo III se describe como se realizó la síntesis de las mezclas de las manganitas, se llevó a cabo mediante molienda de alta energía y posteriormente se sometieron a tratamiento térmico con el fin de suministrar la energía faltante para garantizar la formación de materiales estables, dado que la molienda de alta energía promueve la formación de estados metaestables que deben ser estabilizados mediante tratamientos térmicos para obtener diferentes mezclas bifásicas. En esta etapa se caracterizaron las manganitas sintetizadas para analizar la estructura cristalina y propiedades magnéticas que corresponde a cada mezcla de polvos objeto de interés.

En la etapa II, se llevó a cabo la compactación y sinterizado de las (MS) para obtener las pastillas. Se elaboró por medio de compactación uniaxial en prensa hidráulica, y en el sinterizado las pastillas se sometieron a 1300°C durante 3 h, con la finalidad de contribuir a la densificación y unión química entre las partículas de polvos. Estas pastillas o compactos, se caracterizaron eléctrica y magnética, en función de la temperatura, debido a que van a trabajar en rangos alrededor de la temperatura ambiente, por lo que es interesante conocer su comportamiento.

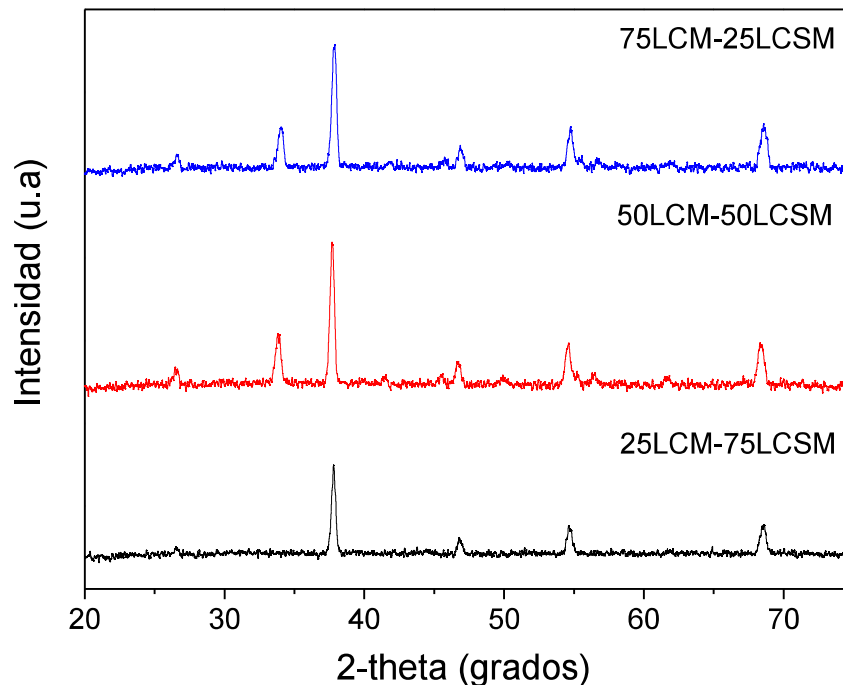
Para facilitar el análisis de este trabajo de tesis se designará a la  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  como LCM y  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  como LCSM. Empleando esta nomenclatura, se obtuvieron mezclas bifásicas de las composiciones expresadas en porcentaje en peso de 75LCM-25LCSM, 50LCM-50LCSM y 25LCM-75LCSM, para poder conocer el comportamiento de todo el rango de composiciones. Se muestra en la Figura 4.12 una macrofoto de los polvos bifásicos.



**Figura 4.12.** Macrofotos de polvos bifásicos de diferente composición: (a) 75LCM-25LCSM, (b) 50LCM-50LCSM y (c) 25LCM-75LCSM.

#### 4.2.1 Estructura cristalina de mezclas de polvos compuestos

En la Figura 4.13 se muestran los difractogramas de las mezclas de polvos compuestos. Tal como se observa, la mezcla de menor contenido de LCM muestra los picos característicos de la manganita de lantano dopada, sin que sea posible distinguir la presencia de las manganitas independientes, puesto que los picos coinciden, sólo con pequeños desplazamientos de LCSM, sin embargo, conforme se aumenta el contenido de LCM se comienza a notar la aparición de nuevos picos con mayor anchura.

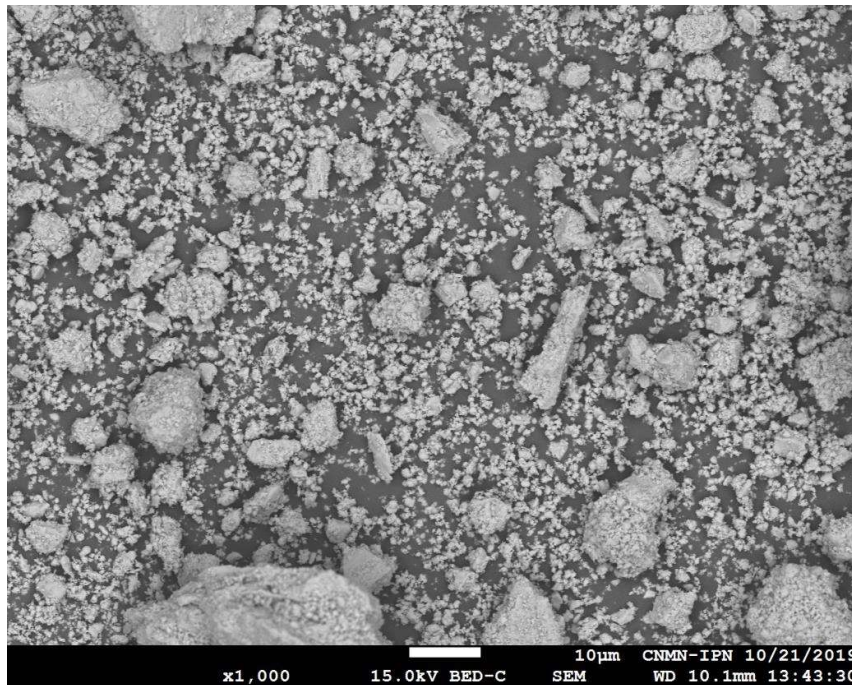


**Figura 4.13.** Difractogramas (DRX) de polvos bifásicos de diferente composición: (a)75LCM-25LCSM, (b)50LCM-50LCSM y (c)25LCM-75LCSM tratados térmicamente a 1300 °C durante 2 h.



#### **4.2.2 Morfología de las mezclas de polvos compuestos**

Las mezclas de polvos se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido, MEB, para observar la morfología y cualitativamente, conocer el tamaño de las partículas. En la figura 4.14 se presenta la micrografía obtenida correspondiente a la mezcla 50LCM-50LCSM, donde se puede observar la presencia de una distribución heterogénea de tamaños de partículas, lo cual era esperable debido a que este parámetro no se controló, sólo la respuesta magnetocalórica del material. Adicionalmente se aprecia que los tamaños oscilan entre 10 y 1 micrómetro.

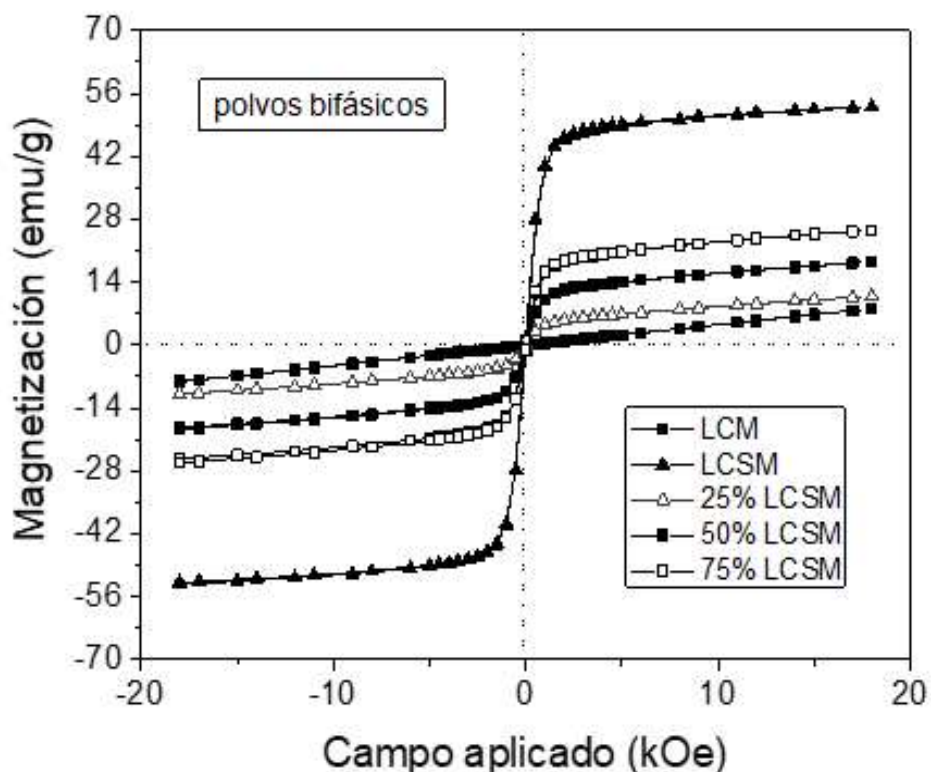


**Figura 4.14.** Micrografía obtenida mediante MEB del polvo bifásico de composición: 50LCM-50LCSM tratado térmicamente a 1300 °C durante 2 h.

#### **4.2.3 Ciclo de histéresis magnético**

En primer lugar, en la Figura 4.15 se presentan los ciclos de histéresis magnéticos de las mezclas de polvos, las cuales se obtuvieron mediante mezcla en molino de alta energía, durante 5 min, con el fin de homogeneizar los materiales, pero sin el

objetivo de lograr disminuir el tamaño de partícula ni promover la interacción química entre los compuestos.



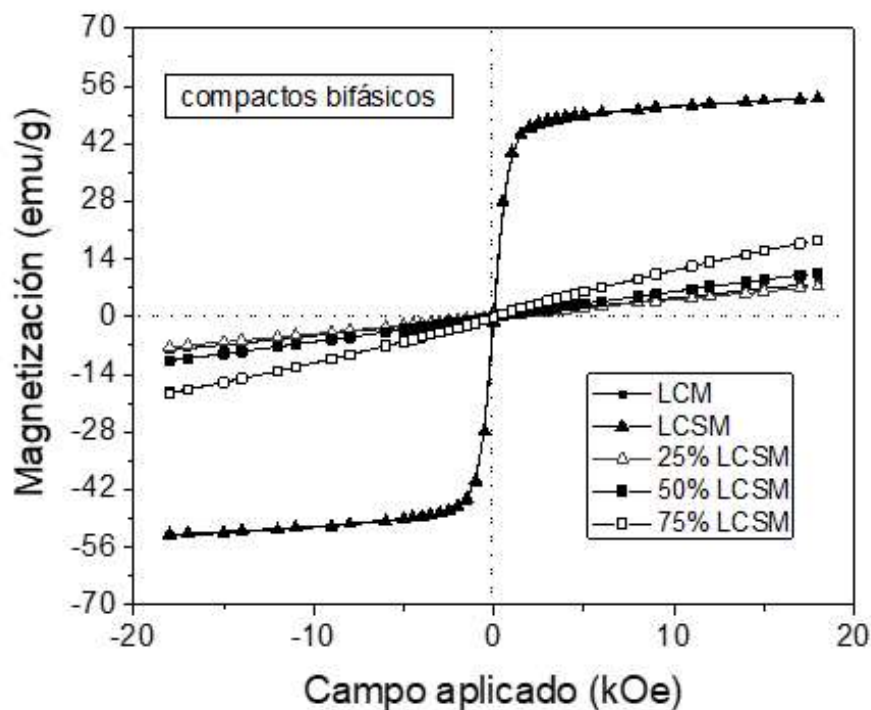
**Figura 4.15.** Ciclo de histéresis magnético de mezclas de polvos para obtener los compuestos bifásicos. Se incluyen los resultados de los polvos precursores con fines de comparación.

En la Figura 4.15 es posible distinguir que todas las mezclas presentan un comportamiento ferromagnético suave, con bajo valor de coercitividad o campo coercitivo, y con una magnetización específica que incrementa al aumentar la cantidad de LCSM, lo cual era esperable, debido a que la magnetización es una propiedad de mezcla, lo que significa que depende de la magnetización de los materiales de los que se compone la mezcla, en este caso el compuesto. Con lo anterior, se garantiza que las mezclas, sin tratar térmicamente, muestran comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente, por lo que la temperatura de Curie es esperable que sea por encima de temperatura ambiente, aunque se

deberá verificar experimentalmente, porque se trata de un compuesto y es probable que se presenten dos temperaturas de Curie.

Se incluyen en este gráfico los ciclos de histéresis de los materiales precursores, LCM y LCSM, las cuales se habían presentado en apartados anteriores y que presentan comportamiento paramagnético y ferromagnético, respectivamente.

Paralelamente, se muestra en la Figura 4.16 los ciclos de histéresis magnético de los compactos, conformados a partir de las mezclas de polvos, cuyos ciclos de histéresis se mostraban en la figura anterior, prensado y sinterizados a 1300 °C, tal como se explica en el capítulo 3 de esta tesis.



**Figura 4.16.** Ciclo de histéresis magnético de compactos sinterizados a 1300 °C para obtener los compuestos bifásicos. Se incluyen los resultados de los polvos precursores con fines de comparación.

Se aprecia en la Figura, 4.16, un comportamiento magnético de los compactos muy diferente al mostrado por los polvos bifásicos, en este caso, el comportamiento es paramagnético, independiente de la composición química del

compacto. Este comportamiento inesperado se atribuye a que el estroncio ha difundido a través de las fases que hay en el compuesto, dadas las condiciones de sinterización, particularmente la elevada temperatura de 1300 °C y elevado tiempo de sinterización, 3 h.

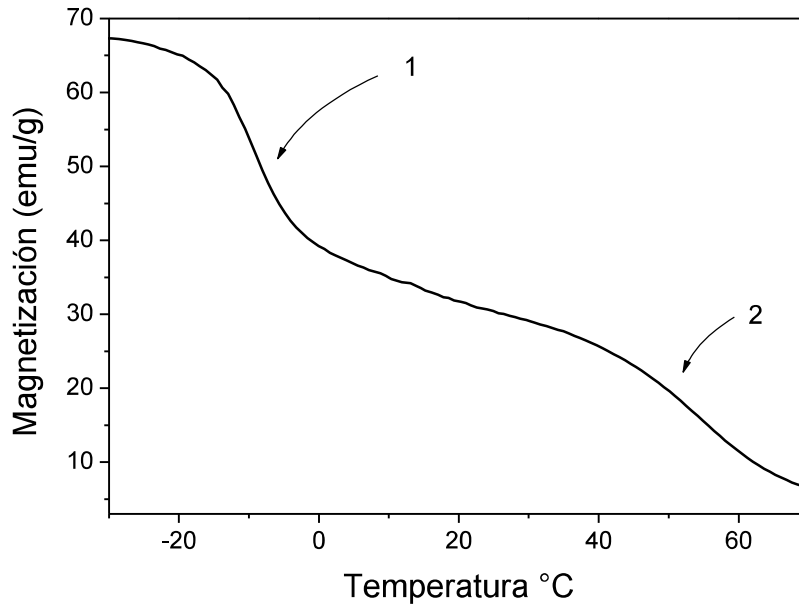
De acuerdo a su comportamiento magnético a temperatura ambiente, los compuestos bifásicos no presentan temperatura de Curie por encima de temperatura ambiente, lo que significa que no se podrían utilizar para aplicaciones en estas condiciones.

Nuevamente, y para tener un referente del comportamiento que muestran los materiales precursores, en esta figura se incluyen los ciclos de histéresis de las manganitas LCM y LCSM, las cuales se habían presentado en apartados anteriores y que presentan comportamiento paramagnético y ferromagnético, respectivamente.

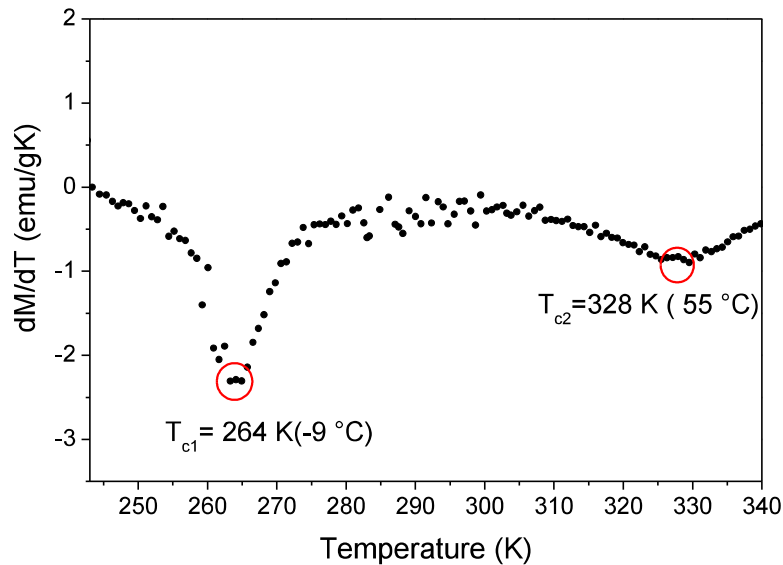
#### ***4.2.4 Dependencia de la magnetización con la temperatura.***

Se determinaron las curvas de dependencia de la magnetización con la temperatura, con la finalidad de determinar la temperatura o temperaturas de Curie de cada uno de los compuestos bifásicos. Esta temperatura de Curie ( $T_c$ ) es de suma importancia, ya que es alrededor de esta temperatura que el cambio de entropía se hace mayor, y por lo tanto, es mayor la capacidad del sistema para actuar en un sistema de refrigeración.

Se muestra en la figura 4.17 la curva  $M_s$  vs  $T$ , correspondiente al compuesto 50LCM-50LCSM, la cual se puede aceptar que representa el comportamiento de todos los compósitos, ya que todos contienen los mismos componentes (fases), sólo variando la proporción de cada fase. Se pueden apreciar en la figura 4.17, dos cambios de pendiente, lo que indica que hay dos temperaturas de Curie o temperaturas en las que hay un cambio de comportamiento ferromagnético a paramagnético, lo cual se asocia a la  $T_c$  de cada uno de los componentes del compósito.



**Figura 4.17.** Curva de dependencia de la magnetización específica (a 10 kOe de campo aplicado) con la temperatura presentada por todos los compósitos.



**Figura 4.18.** Derivada de la curva de dependencia de la magnetización específica (a 10 kOe de campo aplicado) con la temperatura presentada por todos los compósitos.

Para determinar con mayor precisión las temperaturas de Curie, se realizó la derivada de la magnetización respecto a la temperatura, obteniendo valores de

264 K ( - 9 °C) y 328 K ( 55 °C), lo cual es congruente con las temperaturas de Curie que presentan los precursores, representada en la figura 4.18.

Como se comentaba en párrafos anteriores, a pesar de que sólo se presenta una muestra, es esperable que todas los compósitos presenten el mismo comportamiento, una curva formada por dos cambios de pendiente, ya que los compósitos están constituidos por los mismos componentes.

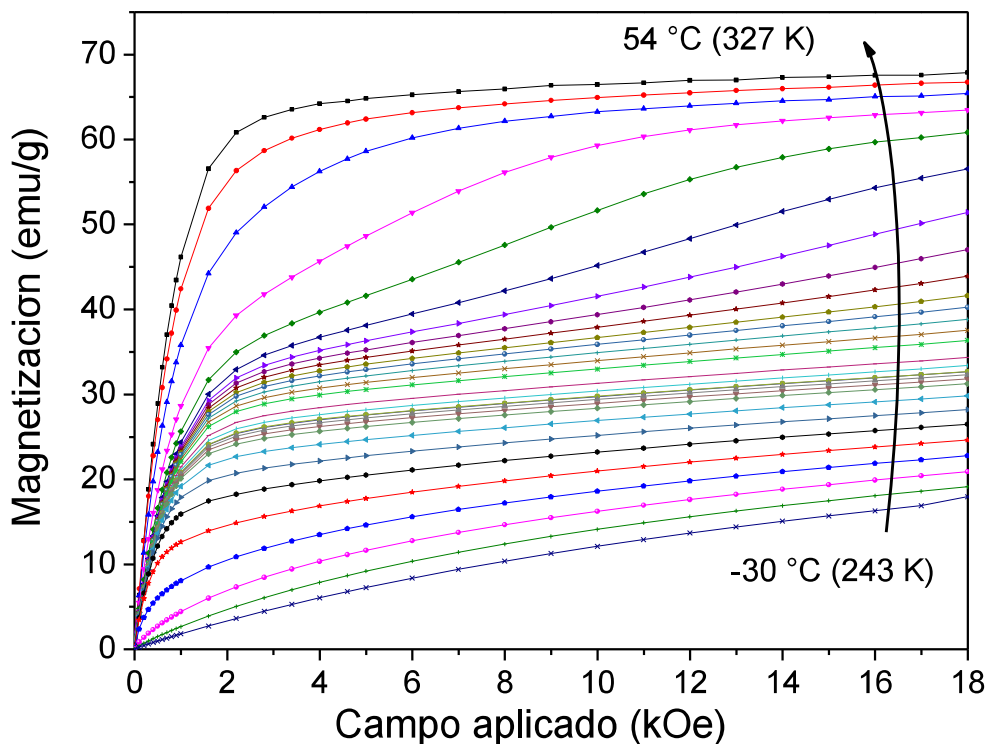
### **4.3 Propiedades magnetocalóricas de los compuestos**

Una vez descritas las características de los materiales sintetizados, compuesto bifásicos de manganitas, éstos se caracterizaron desde el punto de vista de su comportamiento magnetocalórico, para su posible aplicación en sistemas de refrigeración. Es importante remarcar que no se pudieron caracterizar todos los compósitos, sin embargo, los resultados obtenidos permiten conocer el comportamiento general y, por lo tanto, concluir con su posible aplicabilidad.

#### **4.3.1 Isotermas magnéticas**

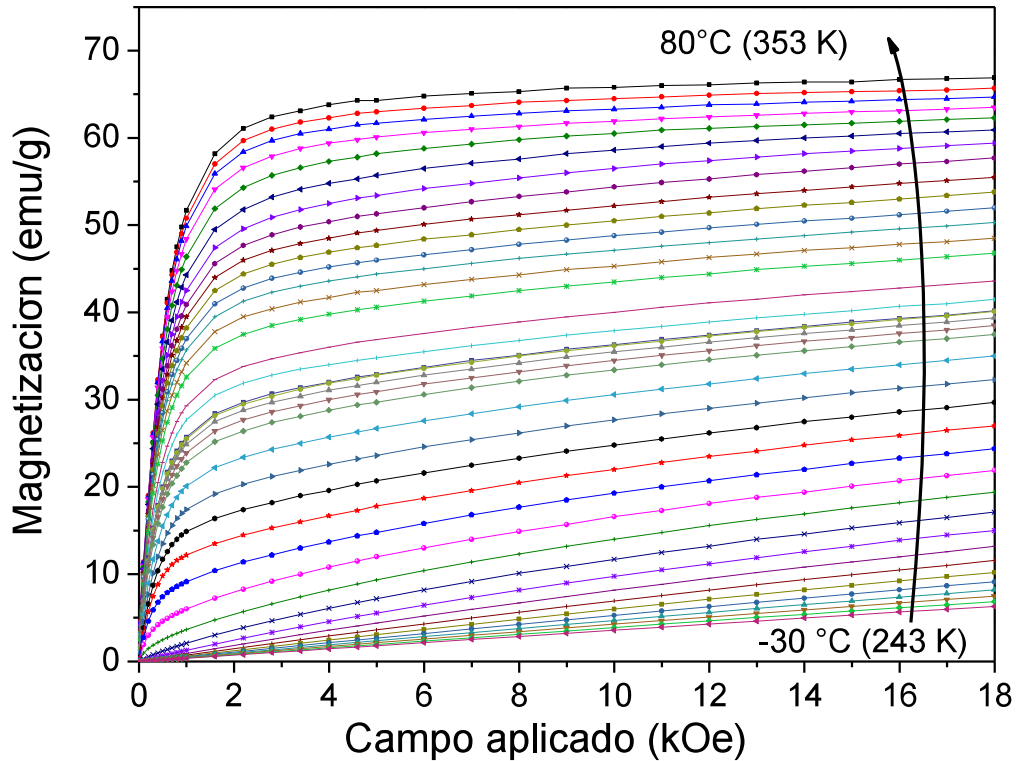
En la Figura 4.19 y 4.20 se presentan las isotermas de magnetización de las compósitos 50LCM:50LCSM y 25LCM:75LCSM. Estas curvas se obtienen tomando una parte del ciclo de histéresis magnético, aplicando un campo desde 0 a 18 kOe, a una temperatura establecida, para conocer la respuesta del material a la aplicación de un campo magnético externo, a una temperatura dada.

Tal como se espera, en la figura 4.19 se observan a baja temperatura unas isotermas muy lineales, casi rectas, asociadas a un comportamiento paramagnético, y al incrementar la temperatura, las isotermas se hacen más curvas, típicas del comportamiento ferromagnético. Adicionalmente, es posible observar a temperaturas intermedias, especialmente en la composición 50LCM:50LCSM, unos cambios de comportamiento en algunas isotermas, lo cual se asocia a la presencia de una mezcla de fases, por lo tanto, hay temperaturas en las que el materia muestra ambos comportamiento y su interacción.



**Figura 4.19.** Isotermas (curvas de magnetización a temperatura constante), para el compósito 50LCM:50LCSM, en un rango de temperatura de -30 °C a 54 °C.

Las isotermas mostradas por el compósito 25LCM:75LCSM, presentadas en la figura 4.20, muestra algunas variaciones en comparación a la composición 50LCM:50LCSM. El comportamiento en términos generales es el mismo, a bajas temperaturas, comportamiento de las isotermas es prácticamente lineal o recta, asociadas a un comportamiento paramagnético del material, y a elevadas temperaturas, las isotermas son curvas hasta llegar a la magnetización de saturación a cada temperatura, lo cual se observa como una asíntota, y por lo tanto ya no incrementa el valor de magnetización. La diferencia principal es que en este caso no se observan isotermas que combinen el comportamiento de dos fases con diferente comportamiento magnético, todas siguen una secuencia acorde a un comportamiento ferromagnético o paramagnético. Para este compósito, sólo se observa un salto en el valor de magnetización a una temperatura alrededor de 100 °C, lo cual se asocia nuevamente a la presencia de una combinación de fases que conforman el compósito.



**Figura 4.20.** Isotermas (curvas de magnetización a temperatura constante), para el compósito 25LCM:75LCSM, en un rango de temperatura de -30 °C a 80 °C.

### 4.3.2 Cambio de Entropía

A partir de las isotermas mostradas en las figuras 4.20 y 4.21, se determinó la entropía asociada de acuerdo a la ecuación:

$$\Delta S_M = - \int_0^H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{\mu_0 H} dH \quad (\text{ec. 23})$$

Donde T es la temperatura absoluta en K,  $\mu_0$  es la permeabilidad en el vacío, M es la magnetización del material en bulto y  $H_f$  and  $H_i$  son los campos aplicados, final e inicial, respectivamente, en el rango analizado.

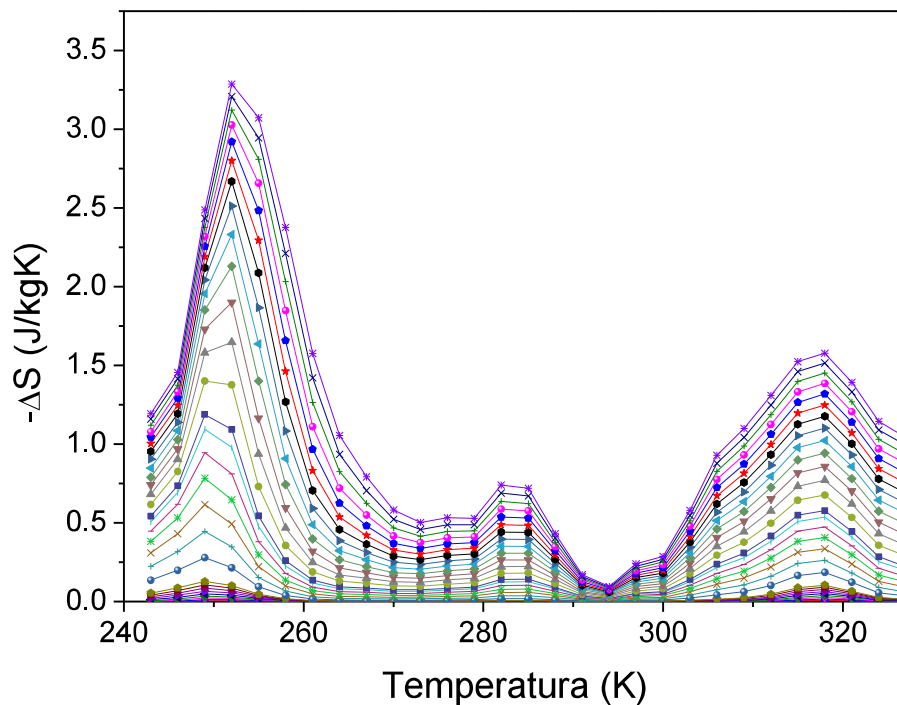


Para solucionar la ecuación 23, se emplea una solución aproximada mediante el método o la regla trapezoidal, cuya resolución da como resultado una sumatoria que permite calcular el cambio de entropía mediante la ecuación:

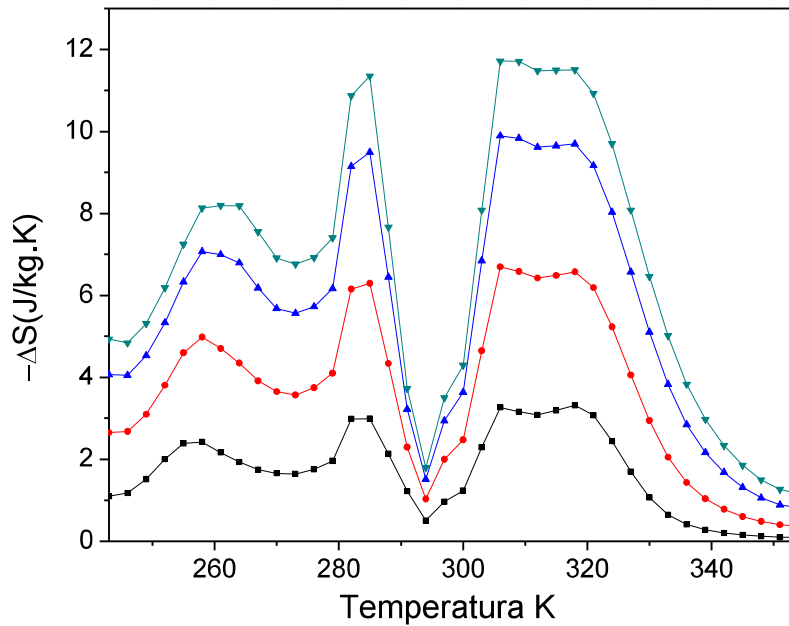
$$-\Delta S_M(T, H) = \sum_i \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, H) - M_i(T_i, H)}{T_{i+1} - T_i} \Delta H \quad (\text{ec. 24})$$

Donde  $M_i$  y  $M_{i+1}$  son los valores experimentales de magnetización medidas a las temperaturas  $T_i$  y  $T_{i+1}$ , respectivamente, bajo un campo aplicado  $H$ . [39].

Utilizando la ecuación 24 con los resultados experimentales de las curvas de magnetización isotérmica, medidas a diferentes temperaturas (isotermas), se obtiene el cambio de entropía isotérmico inducido magnéticamente en función de la temperatura de la manganita cálcica dopada con estroncio obtenida mediante molienda mecánica asistida por tratamiento térmico.



**Figura 4.21.** Isotermas (curvas de magnetización a temperatura constante), para el compuesto 50LCM:50LCSM, en un rango de temperatura de  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $54\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 4.22.** Isothermas (curvas de magnetización a temperatura constante), para el compuesto 25LCM:75LCSM, en un rango de temperatura de -30 °C a 54 °C.

En las figuras 4.21 y 4.22 se muestran los resultados obtenidos para las dos composiciones estudiadas, se observa la máxima entropía magnética ubicada bajo las condiciones experimentales analizadas siendo de 3.26 y 1.6 Jkg/K para 50LCM-50LCSM y 11.3 y 11.7 Jkg/K para 25LCM-75LCSM, las cuales se obtienen a temperaturas de -30 °C a 54 °C. Es por lo anterior, que este material muestra que se podría aplicar para trabajar en diferentes rangos de temperatura, debido a que presenta dos picos de máximo cambio de entropía, ampliando su aplicabilidad.

## Conclusiones

- Mediante molienda de alta energía y tratamientos térmicos, se lograron sintetizar manganitas de lantano dopadas con calcio y estroncio, con fórmula general  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  y  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ . La difracción de rayos X permitió asegurar la obtención de las manganitas con estructura ortorrómbica para ambas manganitas.
- Los polvos mostraron magnetizaciones de saturación a temperatura ambiente de 10 emu/g y 46 emu/g para  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  y  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  respectivamente, y temperaturas de Curie de 251 K ( -22 °C) y 310 K ( 37 °C), para  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  y  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ , respectivamente, los cuales son congruentes con estudios previos.
- Mediante mezclado y tratamiento térmico se obtuvieron compósitos conformados por mezclas de polvos de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  y  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ . Los polvos se mezclaron en concentraciones 75LCM-25LCSM, 50LCM-50LCSM y 25LCM-75LCSM. Mediante DRX se confirmó que a menor contenido de LCM se mostraba la presencia de picos característicos de la manganita de lantano dopada y al aumentar la concentración se observan la aparición de nuevos picos de las manganitas independientes.
- Los polvos compósitos se analizaron mediante magnetometría de muestra vibrante, obteniendo comportamiento ferromagnético en todos los compósitos, con magnetizaciones específicas de 10.5 emu/g, 17.5 emu/g y 24.5 emu/g a 18 kOe los cuales incrementan al aumentar la cantidad de LCSM.
- Las Temperaturas de Curie de los compósitos, analizadas a través de la derivada de la magnetización específica, a 10 kOe versus la temperatura, mostraban dos  $T_c$ , una a 264 K ( - 9 °C) y otra a 328 K ( 55 °C).
- Finalmente, se determinaron los cambios de entropía, alrededor de las temperaturas de Curie, obteniendo dos valores de 3.26 y 1.6 Jkg/K para la concentración de 50LCM-50LCSM y 11.3 y 11.7 Jkg/K para 25LCM-75LCSM.

## Referencias

- [1] V. Franco, J.S. Blázquez, J.J. Ipus, J.Y. Law, L.M. Moreno, A. Conde. Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices. *Progress in Materials Science* 93 (2018) 112-232.
- [2] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration. *J. Magn. Mag. Mat.* 200 (1999) 44-56. doi: 10.1016/S0304-8853(99)00397-2.
- [3] V. Chaudhary, X. Chen, R.V. Ramanujan. Iron and manganese based magnetocaloric materials for near room temperature thermal management. *Progress in Materials Science* 100 (2019) 64-98. doi:10.1016/j.pmatsci.2018.09.005.
- [4] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo. Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation. *Physics Reports*. 344 (2001) 1–153. doi: 10.1016/S0370-1573(00)00121-6
- [5] M.H. Phan, S. Yu. Review of the magnetocaloric effect in manganite materials. *J. Magn. Mag. Mat.* 308 (2007) 325–340. doi:10.1016/j.jmmm.2006.07.025.
- [6] X. Moya, L. E. Hueso, F. Maccherozzi, A. I. Tovstolytkin, D. I. Podyalovskii, C. Ducati<sup>1</sup>, L. C. Phillips, M. Ghidini, O. Hovorka, A. Berger, M. E. Vickers, E. Defay, S. S. Dhesi, N. D. Mathur. Giant and reversible extrinsic magnetocaloric effects in  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  films due to strain. *Nature Materials* 12 (2013) 52-58. doi: 10.1038/NMAT3463.
- [7] T. D. Thanh, T. L. Phan, N. Van Chien, D. H. Manh, S. C. Yu. Second-Order Phase transition and the magnetocaloric effect in  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  Nanoparticles. *IEEE Transactions on Magnetics* 50- 4 (2014)1-4. doi: 10.1109/TMAG.2013.2288410
- [8] P. Lampen, N.S. Bingham, M.H. Phan, H. Kim, M. Osofsky, A. Pique, T.L. Phan, S.C. Yu, H. Srikanth, 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* 102 (2013) 062414. doi:10.1063/1.4792239.
- [9] J. Mira, J. Rivsa, F. Rivadulla, C.V. Vazquez, M.A.L. Quintela, Change from first- to second-order magnetic phase transition in  $\text{La}_{2/3}(\text{Ca},\text{Sr})_{1/3}\text{MnO}_3$  perovskites. *Phys. Rev. B* 60 (1999) 2998. doi:10.1103/PhysRevB.60.2998.
- [10] P. Zhang, P. Lampen, T.L. Phan, S.C. Yu, T.D. Thanh, N.H. Dan, V.D. Lam, H. Srikanth, M.H. Phan, Influence of magnetic field on critical behavior near a first

order transition in optimally doped manganites: the case of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $0.2 \leq x \leq 0.4$ ). *J. Magn. Mag. Mat.* doi:10.1016/j.jmmm.2013.08.025.

[11] J. Mira, J. Rivas, L.E. Hueso, F. Rivadulla, M.A. Lopez Quintela. Drop of magnetocaloric effect related to the change from first- to second-order magnetic phase transition in  $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1/3}\text{MnO}_3$ . *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 8903. Doi: 10.1063/1.1451892.

[12] B.C. Franco, T.G. Gaudisson, S. Ammar, A.M. Bolarín, F.S. de Jesús, Magnetic Properties of Nanostructured Spinel Ferrites. *IEEE Transactions on Magnetics* 50(4) (2014) 6798060. doi: 10.1109/TMAG.2013.2283875.

[13] O. Efrat, G. Aharon, The magneto-caloric properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.11}\text{Sr}_{0.19}\text{MnO}_3$  nanoparticles prepared by a one-step, nonaqueous synthesis. *J. Magn. Mag. Mat.* 331 (2013) 45-52. doi: 10.1016/j.jmmm.2012.10.005.

[14] D.C. Linha, N.T. Ha, N. H. Duc, L.H, Giang, L.V. Bau, N.M. An, S.C. Yu, T.D Thanh, Na-doped  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  compounds exhibiting a large magnetocaloric effect near room temperature. *Physica B* 522 (2018) 155-160. doi: 10.1016/j.physb.2017.04.016

[15] T.L. Phan, Y. D. Zhang, P. Zhang, T. D. Thanh, S. C. Yu, Critical behavior and magnetic-entropy change of orthorhombic  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ . *J. Appl. Phys.* 112 (2012) 093906. doi: 10.1063/1.4764097.

[16] T.D. Thanh, D.C. Linh, T.V. Manh, T.L. Phan, S.C. Yu. Magnetic and Magnetocaloric Properties of  $\text{La}_{0.8-x}\text{Ag}_x\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$  exhibiting the Crossover of First- and Second-Order Phase Transitions. *IEEE Trans. Magn.* 52 (2016) 2501004. doi: 10.1109/TMAG.2016.2539204.

[17] A. Elghoul, A.Krichene, N. Chniba Boudjadaa, W. Boujelben. Rare earth effect on structural, magnetic and magnetocaloric properties of  $\text{La}_{0.75}\text{Ln}_{0.05}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  manganites. *Ceramics International* 44-11 (2018) 12723-12730. doi: 10.1016/j.ceramint.2018.04.075.

[18] T.A. Ho, S.H. Lim, P.T. Tho, T.L. Phan, S.C. Yu, Magnetic and magnetocaloric properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ . *J. Magn. Mag. Mat.* 426 (2017) 18–24. doi:10.1016/j.jmmm.2016.11.050.

[19] Ashraf M. Ewas, Mahmoud A. Hamad. Large magnetocaloric effect of  $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  in small magnetic field variation. *Ceramics International* 43-10 (2017) 7660-7662. doi: 10.1016/j.ceramint.2017.03.063.

[20] M.H. Phan, V. Franco, N.S. Bingham, H. Srikanth, N.H. Hur, S.C. Yu, Tricritical point and critical exponents of  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.25$ )

single crystals. *J. Alloys Compd.* 508 (2010) 238-244. doi: 10.1016/j.jallcom.2010.07.223

[21] T.L. Phan, Q.T. Tran, P.Q. Thanh, P.D.H. Yen, T.D. Thanh, S.C. Yu, Critical behavior of  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  manganites exhibiting the crossover of first- and second-order phase transitions. *Solid State Commun.* 184 (2014) 40-48. doi: 10.1016/j.ssc.2013.12.032

[22] P. Nisha, S.S. Pillai, M.R. Varm, Critical behavior and magnetocaloric effect in  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x=0.1, 0.25$ ). *Solid State Sci.* 14 (2012) 40-47. doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2011.10.013.

[23] M. Jeddi, H. G Gharsallah, M. Bejar, M. Bekri, E. Dhahri. E. K. Hlil, Magnetocaloric study, critical behavior and spontaneous magnetization estimation in  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  perovskite. *RSC Advances* 8 (2018) 9430-9439. doi: 10.1039/C8RA00001H.

[24] J.A. Silva, M.O.S. Xavier, E.J.R. Plaza, J.C.P. Campoy, A theoretical approach to study the magnetic and magnetocaloric properties in lanthanum manganites. *J Alloys Comp.* 766 (2018) 248-252. doi: 10.1016/j.jallcom.2018.06.198

[25] Z. Mohamed, E. Tka, J. Dhahri, E.K. Hlil, Short range ferromagnetic order in  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.16}\text{Ca}_{0.17}\text{MnO}_3$  perovskite manganite. *J. Alloys Comp.* 619 (2015) 520-526. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.08.119.

[26] M. H. Phan, S. C. Yu, N. H. Hur, Excellent magnetocaloric properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  single ( $0.05 \leq x \leq 0.25$ ). *Appl. Phys. Lett.* 86(7), 072504 (2005). doi: 10.1063/1.1867564.

[27] F. N. Tenorio González, A. M. Bolarín Miró, F. Sánchez De Jesús, P. Vera-Serna, N. Menéndez-González, J. Sánchez-Marcos. Crystal structure and magnetic properties of high Mn-doped strontium hexaferrite. *J Alloys Compo.* 695 (2017) 2083-2090. doi:10.1016/j.jallcom.2016.11.047.

[28] K.A. Gschneidner, V. K. Pecharsky, A O Tsokol, Recent developments in magnetocaloric materials, *Rep. Prog. Phys.* 68 (2005) 1479–1539. doi: 10.1088/0034-4885/68/6/R04.

[29] C.A. Taboada-Moreno, F. Sánchez-De Jesús, F. Pedro-García, C.A. Cortés-Escobedo, J.A. Betancourt-Cantera, M. Ramírez-Cardona, A.M. Bolarín-Miró. 2020. Large magnetocaloric effect near to room temperature in Sr doped  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 496 pp. 165887-9. Doi: 10.1016/j.jmmm.2019.165887.

- [30] C.A. Taboada-Moreno [tesis de maestría]. 2020. Comportamiento magnetocalórico de manganitas de lantano-calcio dopadas con estroncio. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 2020.
- [31] D. Ramírez-Ramírez [tesis de licenciatura]. 2020. Comportamiento magnetocalórico de la manganita de lantano dopada con  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ) y con  $\text{Sr}^{2+}$  ( $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ). Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- [32] C.A Taboada-Moreno, D. Ramírez-Ramírez, A.M Bolarín-Miró, F. Sánchez-De Jesús, C.A. Cortés, M. Ramírez-Cardona. 2019. Tópicos de Investigación de Ciencias de la Tierra y Materiales Vol 6 No. 1 (101-107).
- [33] A. M. Bolarín-Miró, · C. A. Taboada-Moreno, C. A. Cortés-Escobedo, O. Rosales-González, G. Torres-Villaseñor, F. Sánchez-De Jesús. 2020. Effect of high-energy ball milling on the magnetocaloric properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ . Applied Physics A 126-369. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-03555-w>
- [34] L. Li, Y. Yuan, Y. Qi, Q. Wang & S. Zhou. 2017. Achievement of a table-like magnetocaloric effect in the dual-phase  $\text{ErZn}_2/\text{ErZn}$  composite. Materials Research Letters 67-71.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] M. Khondabi, H. Ahmadvand, P. Kameli, P. Amirzadeh, H. Salamati, P. Dasgupta, and A. Poddar. 2015. Magnetocaloric and phase coexistence in  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  manganites. American Institute of Physics 118, 233908.

- [41] S.C. Paticopoulos, R. Caballero Flores, V. Franco, J.S. Blázquez, A. Conde, K.E. Nipling, M.A. Willard. 2012. Enhancement to the magnetocaloric effect in composites: Experimental validation. *Solid State Communications* 1590-1594.
- [42] De oliveira N.A. y von Ranke P.J., 2009. Theoretical aspects of the magnetocaloric effect *Physics reports*. Doi: 10.1016/j.physrep.2009.12.006.
- [43] Gamzatov A.G., Batdalov A.B., Aliev A.M., 2010. Magnetocaloric effect in  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  manganites. *JETP letters*, vol. 91, No 7, 341-343.
- [44] Manh-Huong Phan, Seong-Cho Yu, 2007. Review of the magnetocaloric effect in manganite materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308, 325-340.
- [45] W. Tang, W. Lu, X. Luo, B. Wang, X. Zhu, W. Song, Z. Yang, Y. Sun 2010. Particle size effects on  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ : size-induced changes of magnetic phase transition order and magnetocaloric study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 322 pp 2360- 2368.
- [46] Koubaa M., Regaieg Y., Chei Khrouhou W., 2011. Magnetic and magnetocaloric properties of Lanthanum manganites with monovalent elements doping at A-site. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323 pp. 252-257.
- [47] Tishin A.M., 2008. Magnetocaloric effect: from theory to practice. *Encyclopedia of materials: science and technology*. 5035-5041.
- [48] J. J. Hoyos. *Refrigeración magnética*. 2014. Medellín. Universidad Nacional de Colombia. pp 55-103.
- [49] Donald R. Askeland, Pradeep P. Fulay, Wendelin J. Wright (2012). *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. México, D.F, México: Cengage Learning Ed.
- [50] Dawn A. Bonell, *Crystal Structures*. 2014. The University of Pennsylvania.. pp. 879-882.
- [51] M. Eugenia R. Jiménez [tesis] 2018. Efecto de la Molienda Mecánica en la Síntesis y en las Propiedades Magnéticas. Universidad Carlos III de Madrid. pp. 30.36.
- [52] William D. Callister, Jr. David G. Rethwisch (2009). *Materials Science and Engineering*: John Wiley & Sons, Inc.
- [53] Martin, L. W., Chu, Y.-H., & Ramesh, R. *Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films*.