

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO



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

TESIS

**“Magnetorresistencia en compósitos
magnetocalóricos a base manganitas”**

Para obtener el título en Licenciatura en:

Ingeniería de Materiales

Presenta:

Omar Sánchez Palacios

Directores:

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

Mineral de la Reforma, Hgo., Noviembre 2024



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
School of Engineering and Basic Sciences

Mineral de la Reforma, Hgo., a 27 de noviembre de 2024

Número de control: ICBI-D/2360/2024
Asunto: Autorización de impresión.

MTRA. OJUKY DEL ROCÍO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UA EH

Con fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V, Artículo 51 Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio le comunico que el Jurado asignado al Egresado de la Licenciatura en Ingeniería de Materiales **Omar Sánchez Palacios**, quien presenta el trabajo de titulación "**Magnetorresistencia en compósitos magnetocalóricos a base manganitas**", después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

Presidente: Dra. Ana María Bolarín Miró

Secretario: Dr. Cristhian Antonio Taboada Moreno

Vocal: Dr. Félix Sánchez de Jesús

Suplente: Dr. Luis Gerardo Betancourt Cantera

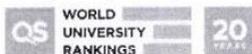
Sin otro particular por el momento, reciba un cordial saludo.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez
Director del ICBI

GVR/YCC

Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184
Teléfono: 771 71 720 00 Ext. 40001
direccion_icbi@uaeh.edu.mx,
vergarar@uaeh.edu.mx



uaeh.edu.mx

Agradecimientos a CONAHCyT

El presente trabajo fue desarrollado en el laboratorio de materiales particulados del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, perteneciente a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

Se agradece al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías de México (CONAHCyT) por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de este trabajo de tesis, bajo el proyecto del Fondo de Ciencia Frontera titulado “Mejora del efecto magnetocalórico mediante obtención de compósitos a base de manganitas” con referencia CF-2023-I-769.

Agradecimientos

En un trabajo tan importante para mí no puedo dejar de agradecer a todas las personas que me apoyaron en todo momento. Agradezco profundamente a mis asesores los doctores Ana María Bolarín y Félix Sánchez por la oportunidad que me dieron, sus consejos valiosos, paciencia y apoyo constante que no solo me permitieron desarrollar este trabajo, sino también crecer personal y profesionalmente. De igual manera, me gustaría agradecer a mis compañeros de laboratorio, especialmente a Fidel, Ale, Yaneli, Ximena y Julio, por su amistad, sus consejos y por ayudarme a lidiar con los desafíos que se presentaron en el día a día, ya que gracias a ellos aprendí lo necesario para desarrollar esta tesis. Y por supuesto, es imposible no mencionar el apoyo incondicional de mi familia, ya que de no ser por ellos no hubiera sido posible siquiera iniciar este proyecto.

Dedicatoria

Me gustaría dedicar esta tesis a todas las personas que me han apoyado antes y durante la realización de esta tesis, ya que de no ser por ellos no hubiera sido posible alcanzar los objetivos propuestos.

Resumen

Los sistemas de refrigeración convencionales son procesos de baja eficiencia que cuentan con numerosas desventajas, tales como, el uso de gases que pueden ser dañinos para el medio ambiente. En contraparte, la refrigeración magnética ha cobrado más importancia en un entorno donde resulta necesaria la búsqueda de procesos más eficientes y sustentables. Sin embargo, para ello se requieren materiales novedosos que posean propiedades especiales tales como el efecto magnetocalórico, el cual se puede describir de manera simplificada como el calentamiento-enfriamiento de un material durante etapas de magnetización-desmagnetización, en este sentido, el estudio de óxidos complejos, dentro de los cuales se tienen aquellos con estructura cristalina tipo perovskita de fórmula general (ABO_3), en particular a la $LaMnO_3$, la cual puede modificar sus propiedades mediante el dopaje con ciertos elementos en las posiciones A, B o en ambas, se ha posicionado como una de las posibles alternativas de uso como material magnetocalórico en los sistemas de refrigeración magnética. Por tal motivo, el desarrollo de esta tesis tuvo por objetivo el estudio de las propiedades eléctricas, magnéticas y el acoplamiento magneto-eléctrico de una serie de compósitos elaborados a partir de un sistema conformado por las manganitas $La_{0.7}Ca_{0.2}Sr_{0.1}MnO_3$ y $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.8}Cr_{0.2}O_3$, las cuales fueron sintetizadas mediante molienda mecánica durante 5hr asistida con un tratamiento térmico hasta $1200^\circ C$ durante 4h. Mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) se corroboró la obtención de las manganitas precursoras y la presencia de ambas fases en los compósitos sinterizados.

Por otro lado, mediante magnetometría de muestra vibrante (VSM) se comprobó que las mezclas de compósitos con proporción 75:25, 50:50 y 25:75 presentaron un comportamiento ferromagnético suave a temperatura ambiente. Los compósitos fueron sinterizados a 1000, 1100 y $1200^\circ C$, durante 4 horas. Adicionalmente, con el uso de un medidor de impedancia, capacitancia y resistencia (LCR) se cuantificó la conductividad eléctrica en corriente alterna (CA) de los compósitos sinterizados, en un rango de frecuencia desde 10^2 hasta 5×10^6 Hz, en condiciones de temperatura ambiente, los resultados obtenidos se encontraron dentro de un rango que comprendía valores desde 10^{-4} hasta 10^{-2} S/cm. De manera análoga, para determinar el comportamiento eléctrico de los compósitos se realizaron mediciones de resistividad en función de la temperatura en un rango desde 298 K hasta 548 K, con los resultados se determinó que el mecanismo de conducción iónica era predominante. Se evaluó el acoplamiento magnetoeléctrico de los compósitos compactos aplicando diversos campos magnéticos mientras de manera simultánea se aplicó un voltaje variable en frecuencia desde 50 Hz hasta 5 MHz, con los resultados se calculó la magnetorresistencia (MR) obteniéndose valores en un rango de -1 a 4%. Empleando microscopía óptica-digital se determinaron los tamaños de grano de los compósitos, obteniendo tamaños medios de partícula en un rango de 385 a 837nm. Por su parte, a través de un análisis elemental se corroboró la

formación de compuestos de lantano de forma homogénea en todos los compósitos, así como la presencia de impurezas de hierro y silicio en algunos de ellos. Se observó que existe una relación muy estrecha entre las propiedades eléctricas y magnéticas de los compósitos y que a su vez dependen en gran medida de la temperatura de Curie de las manganitas precursoras, de tal manera que el compósito 75:25 posee mayor conductividad eléctrica y magnetización, sin embargo, la MR adquiere valores negativos en frecuencias elevadas y campos mayores a 15 kOe. Por el contrario, el compósito 25:75 apenas presenta MR negativa a 18kOe, pero su magnetización es considerablemente menor. Concluyendo que el compósito 75:25 presenta propiedades eléctricas y magnéticas más adecuadas para ser empleado como material magnetocalórico a temperatura ambiente utilizando campos magnéticos de baja intensidad.

Abstract

Conventional cooling systems are low-efficiency processes with numerous disadvantages, such as the use of gases that might harm the environment. In contrast, magnetic refrigeration has gained more importance in the search for more efficient and sustainable processes, requiring novel materials with special properties, such as the magnetocaloric effect. This effect can be simply described as the heating-cooling of a material during magnetization-demagnetization stages. In this context, the study of complex oxides, including those with a perovskite-type crystalline structure of the general formula (ABO₃), specifically LaMnO₃, has become one of the potential alternatives for use as a magnetocaloric material in magnetic refrigeration systems. Therefore, this thesis aimed to study the electrical, magnetic, and magnetoelectric coupling properties of a series of composites made from the La_{0.7}Ca_{0.2}Sr_{0.1}MnO₃ and La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.8}Cr_{0.2}O₃ manganites, synthesized through mechanical milling for 5 hours with subsequent thermal treatment at up to 1200°C for 4 hours. X-ray diffraction (XRD) verified the formation of precursor manganites and the presence of both phases in the sintered composites.

Additionally, vibrating sample magnetometry (VSM) confirmed that composite mixtures with 75:25, 50:50, and 25:75 ratios exhibited soft ferromagnetic behavior at room temperature. The composites were sintered at 1000°C, 1100°C, and 1200°C for 4 hours. Furthermore, an LCR meter quantified the alternating current (AC) electrical conductivity of the sintered composites over a frequency range from 10² to 5x10⁶ Hz at room temperature, yielding results between 10⁻⁴ and 10⁻² S/cm. Similarly, to determine the electrical behavior of the composites, resistivity measurements were taken as a function of temperature from 298 K to 548 K, revealing that the predominant conduction mechanism was ionic. Magnetoelectric coupling of the compact composites was evaluated by applying a constant magnetic field while simultaneously applying a variable voltage over frequencies ranging from 50 Hz to 5 MHz, with magnetoresistance (MR) values calculated between -1% and 4%. Optical-digital microscopy determined the grain sizes of the composites, showing average particle sizes ranging from 385 to 837 nm. An elemental analysis confirmed the homogeneous formation of lanthanum compounds in all composites, as well as the presence of iron and silicon impurities in some cases. A close relationship was observed between the electrical and magnetic properties of the composites, which are largely dependent on the Curie temperature of the precursor manganites. The 75:25 composite exhibited greater electrical conductivity and magnetization, though its MR reached negative values at high frequencies and magnetic fields above 15 kOe. In contrast, the 25:75 composite showed barely any negative MR at 18 kOe, but its magnetization was significantly lower. In conclusion, the 75:25 composite demonstrated more suitable electrical and magnetic properties for use as a magnetocaloric material at room temperature using low-intensity magnetic fields.

Contenido

Agradecimientos a CONAHCyT	II
Agradecimientos.....	III
Dedicatoria	IV
Resumen.....	V
Abstract	VII
Contenido	VIII
Índice de Tablas	X
Índice de Figuras.....	XI
Capítulo I. Introducción	1
1.1 Antecedentes	2
1.2 Planteamiento del problema	7
1.3 Hipótesis	8
1.4 Objetivos.....	9
1.4.1 Objetivo General	9
1.4.2 Objetivos Específicos	9
Capítulo II. Marco Teórico	10
2.1 Materiales magnetocalóricos	10
2.2 Efecto magnetocalórico en refrigeración.....	11
2.3 Manganitas	16
2.4 Compósitos.....	22

2.5 Efecto magnetorresistivo (EMR).....	30
2.6 Métodos de síntesis de manganitas	32
Capítulo III. Metodología experimental.....	37
3.1 Diseño experimental	38
3.2 Materiales	38
3.3 Instrumentos	39
3.4 Ensayos	45
3.4.1. Cálculos estequiométricos	45
3.4.2. Síntesis de las manganitas precursoras LCaSM y LSMCr.....	47
3.4.3. Obtención y caracterización de los compósitos en forma de polvo.....	48
3.4.4. Obtención y caracterización de compósitos en forma de compacto.....	49
Capítulo IV. Resultados y Discusión	54
4.1 Caracterización de los polvos de las manganitas sintetizadas	54
4.2 Obtención y caracterización de la estructura cristalina de los compósitos en polvo.	59
4.3 Obtención de compactos de compósitos	64
Conclusiones.....	95
Referencias	97

Índice de Tablas

Tabla 2.1 Estructuras cristalinas adoptadas de acuerdo al Factor de Tolerancia de Goldschmidt.	17
Tabla 3.1 Materiales de partida.....	38
Tabla 3.2 Pesos moleculares de los reactivos.	45
Tabla 3.3 Cantidad de reactivo requerido para sintetizar los precursores.	47
Tabla 4.1 Parámetros de red de las manganitas precursoras.....	56
Tabla 4.2 Radios iónicos de los cationes presentes en las manganitas.	56
Tabla 4.3 Valores de magnetización de las manganitas LCaSM y LSMCr.	59
Tabla 4.4 Valores de magnetización de los compósitos con una relación de LCaSM:LSMCr correspondiente a 75:25, 50:50 y 25:75.	64
Tabla 4.5 Valores de magnetización de los compósitos y las manganitas precursoras sinterizadas a 1000°C, 1100°C y 1200°C.....	69
Tabla 4.6 Valores de tamaño medio de partícula (X_c) y desviación del tamaño de partícula de los compactos LCaSM, LSMCr y los compósitos de LCaSM-LSMCr en una proporción de 75:25, 50:50 y 25:75, sinterizados a 1100°C.....	93
Tabla 4.7 Valores obtenidos del análisis elemental en porcentaje molar de los compactos LCaSM, LSMCr y los compósitos de LCaSM-LSMCr en una proporción 75:25, 50:50 y 25:75, sinterizados a 1100°C.....	94

Índice de Figuras

Figura 2.1 Energía de interacción de intercambio como función del cociente de la separación atómica y el diámetro de órbita de algunos metales de transición (Smith & Hashemi, 2006).	10
Figura 2.2 Representación gráfica del ciclo termodinámico sufrido por el material magnetocalórico en el proceso de refrigeración magnética (Taboada Moreno, 2020).	12
Figura 2.3 Representación gráfica de una a) TFPO y una b) TFSO.....	13
Figura 2.4 Representación gráfica de los procesos mediante los cuales se puede manifestar el efecto magnetocalórico (Gozález García et al., 2022).	14
Figura 2.5 Gráfico de Arrot de las curvas M (H) para el compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}$ (Taboada Moreno, 2020).	15
Figura 2.6 Representaciones más comunes de una estructura cristalina tipo perovskita.	17
Figura 2.7 Representación gráfica del efecto de campo cristalino en un catión Mn^{+3}	18
Figura 2.8 Representación gráfica de la degeneración de un orbital a causa del efecto de campo cristalino y la distorsión Jahn-Teller en un catión Mn^{+3} (Panwar et al., 2011).	19
Figura 2.9 Representación gráfica de la interacción de doble intercambio (DI).....	20
Figura 2.10 Representación gráfica de la interacción de súper intercambio (SI).....	21
Figura 2.11 Clasificación de los materiales compósitos de acuerdo al tipo de reforzante empleado (Callister, 1995).	23
Figura 2.12 Representación gráfica de la técnica de aplicado manual (Yang et al., 2018).	23
Figura 2.13 Representación gráfica de la técnica de aspersion (LlucMartil, 2022).....	24
Figura 2.14 Representación gráfica de la técnica de aplicación automatizada con cinta (Lukaszewicz et al., 2012).	24

Figura 2.15 Representación gráfica de la técnica de moldeo por compresión (Mariano, 2011).	25
Figura 2.16 Representación gráfica de la técnica de moldeo por transferencia (Caetano, s.f.).	25
Figura 2.17 Representación gráfica de la técnica de moldeo por inyección (Reynoso, 2018).	26
Figura 2.18 Representación gráfica del proceso de síntesis en estado sólido (Ptáček, 2016).	27
Figura 2.19 Representación gráfica del procesamiento por infiltración (S-de-la-Muela et al., 2020).	27
Figura 2.20 Representación gráfica del procesamiento de deposición por spray (Ruíz Aguirre & Cano, 2012).	28
Figura 2.21 Representación gráfica del procesamiento por reofusión (Edil da Costa et al., 2000).	28
Figura 2.22 Representación gráfica del sinterizado en frío (Suleiman et al., 2022).	29
Figura 2.23 Representación gráfica del prensado en caliente (Suleiman et al., 2022).	30
Figura 2.24 Representación gráfica de la síntesis en estado sólido (Wang et al, 2019).	32
Figura 2.25 Representación gráfica de la mecanosíntesis (Leonardi et al., 2018).	33
Figura 2.26 Representación gráfica del proceso de PVD (Montes de Oca et al., 2009).	34
Figura 2.27 Representación gráfica del proceso de RF Sputtering (Kiani, 2013).	34
Figura 2.28 Representación gráfica del método sol-gel (Rosas Juárez, 2018).	35
Figura 2.29 Representación gráfica del proceso de CVD (Gómez-Aleixandre et al., 2011).	36
Figura 2.30 Representación gráfica del método de síntesis hidrotermal (Singh & Hussain, 2023).	36
Figura 3.1 Diagrama de flujo experimental.	37

Figura 3.2 Materiales de partida.....	38
Figura 3.3 Macrofoto de una balanza analítica OHAUS® EXPLORER E11140.....	39
Figura 3.4 Macrofoto de un molino de alta energía SPEX SamplePrep 8000D Mixer/Mill®.....	40
Figura 3.5 Macrofoto de un horno tubular Barnstead Thermolyne® F21135.....	40
Figura 3.6 Macrofoto de una prensa hidráulica ENERPAC® IPE-5005.....	41
Figura 3.7 Macrofoto de un difractómetro de rayos X Bruker® D8 Advance.....	41
Figura 3.8 Macrofoto del magnetómetro de muestra vibrante MicroSense® EV7.....	42
Figura 3.9 Macrofoto del LCR Hioki® 3532-50.....	43
Figura 3.10 Macrofoto del miliohmetro GW Instek® GOM-802.....	43
Figura 3.11 Macrofoto del analizador elemental Keyence® EA-300.....	44
Figura 3.12 Macrofoto del microscopio digital Keyence® VHX-7000N.....	44
Figura 3.13 Vial de acero inoxidable.....	48
Figura 3.14 Crisol de alúmina para la obtención de los polvos.....	48
Figura 3.15 Esquema del proceso de compactación.....	49
Figura 3.16 Esquema del proceso de sinterización.....	50
Figura 3.17 Esquema del proceso de montaje para realizar las pruebas dieléctricas.....	51
Figura 3.18 Montaje para realizar las pruebas de magnetorresistencia.....	52
Figura 3.19 Pastilla montada en el microscopio digital Keyence VHX-7000N.....	53
Figura 3.20 Pastilla montada en el analizador elemental Keyence modelo EA-300...	53
Figura 4.1 Macrofoto de los polvos sintetizados: (a) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ y (b) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$	54
Figura 4.2 Difractogramas de los polvos sintetizados: LCaSM y LSMCr.....	56

Figura 4.3 Estructura cristalina de LCaSM y LSMCr, obtenidas empleando el software VESTA.	57
Figura 4.4 Ciclos de histéresis magnéticos de los polvos sintetizados: LCaSM y LSMCr.	58
Figura 4.5 Macrofoto de los polvos compósitos, modificando la relación en peso de los componentes LCaSM - LSMCr: (a) 0-100, (b) 75-25, (c) 50-50, (d) 25-75 y (e) 100-0.	60
Figura 4.6 Difractogramas de los polvos compósitos, modificando la relación en peso de los componentes LCaSM- LSMCr: (a) 0-100, (b) 75-25, (c) 50-50, (d) 25-75 y (e) 100-0.	61
Figura 4.7 Ampliación de los difractogramas de los polvos compósitos, modificando la relación en peso de los componentes LCaSM - LSMCr, en los rangos: (a) de 32°-34°, (b) 46°-48° y (c) 57°-60°.	62
Figura 4.8 Ciclos de histéresis magnéticos de los polvos compósitos, modificando la relación en peso de los componentes LCaSM - LSMCr: (a) 100-0, (b) 75-25, (c) 50-50, (d) 25-75 y (e) 0-100	63
Figura 4.9 Macrofoto de los compactos compósitos elaborados con mezclas de LCaSM - LSMCr: (a) 100-0, (b) 75-25, (c) 50-50, (d) 25-75 y (e) 0-100 sinterizados a temperaturas de 1200°C.	64
Figura 4.10 Macrofoto de los compactos de la manganita LCaSM sinterizadas a diferentes temperaturas: (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C, (d) 1200°C, modificando las condiciones de compactación y (e) una de las pastillas recubierta con pintura de plata.	65
Figura 4.11 Macrofoto de los defectos más observados en los compactos sinterizados: (a) Grietas superficiales, (b) irregularidades dimensionales, (c) delaminación, (d) incorrecta eliminación del aglutinante.	65
Figura 4.12 Difractogramas de los compactos compósitos de mezclas de LCaSM - LSMCr: (a) 100-0, (b) 75-25, (c) 50-50, (d) 25-75 y (e) 0-100, sinterizados a 1100°C durante 4 h.	66
Figura 4.13 Ciclos de histéresis magnéticos de los compósitos elaborados con mezclas de LCaSM - LSMCr: 100-0, 75-25, 50-50, 25-75 y 0-100, sinterizados a 1000°C durante 4 h.	68

Figura 4.14 Ciclos de histéresis magnéticos de los compósitos elaborados con mezclas de LCaSM y LSMCr: 100-0, 75-25, 50-50, 25-75 y 0-100, sinterizados a 1100°C durante 4 h.	69
Figura 4.15 Ciclos de histéresis magnéticos de los compósitos elaborados con mezclas de LCaSM y LSMCr: 100-0, 75-25, 50-50, 25-75 y 0-100, sinterizados a 1200°C durante 4 h.	70
Figura 4.16 Permittividad relativa de los compactos compósitos elaborados con mezclas de LCaSM - LSMCr: 100-0, 75-25, 50-50, 25-75 y 0-100, sinterizados a 1200°C durante 4 h.	71
Figura 4.17 Pérdidas dieléctricas ($\tan\delta$) de los compactos compósitos elaborados con mezclas de LCaSM - LSMCr: 100-0, 75-25, 50-50, 25-75 y 0-100, sinterizados a 1200°C durante 4 h.	72
Figura 4.18 Conductividad eléctrica de los compactos compósitos elaborados con mezclas de LCaSM - LSMCr: 100-0, 75-25, 50-50, 25-75 y 0-100, sinterizados a 1200 ° C durante 4 h.	74
Figura 4.19 Efecto de la temperatura sobre la conductividad eléctrica de los compactos LCaSM y el compósito elaborado con la mezcla LCaSM – LSMCr en la proporción 75-25 sinterizados a 1200°C durante 4 h.	76
Figura 4.20 Efecto de la temperatura sobre la conductividad eléctrica de los compactos compósitos elaborados con mezclas de LCaSM – LSMCr en la proporción 50-50 y 25:75 sinterizados a 1200°C durante 4 h.	76
Figura 4.21 Efecto de la temperatura sobre la conductividad eléctrica del compacto elaborado con la manganita LSMCr sinterizado a 1200°C durante 4 h.	77
Figura 4.22 Efecto de un campo magnético sobre la conductividad eléctrica del compacto elaborado con la mezcla LCaSM - LSMCr en la proporción 100-0, sinterizado a 1200 ° C durante 4 h.	78
Figura 4.23 Efecto de un campo magnético sobre la conductividad eléctrica del compacto compósito elaborado con la mezcla de LCaSM - LSMCr en la proporción 75-25, sinterizado a 1200 ° C durante 4 h.	79
Figura 4.24 Efecto de un campo magnético sobre la conductividad eléctrica del compacto compósito elaborado con la mezcla de LCaSM- LSMCr en la proporción 50-50, sinterizado a 1200 ° C durante 4 h.	80

Figura 4.25 Efecto de un campo magnético sobre la conductividad eléctrica del compacto compósito elaborado con la mezcla de LCaSM- LSMCr en la proporción 25-75, sinterizado a 1200 ° C durante 4 h.	81
Figura 4.26 Efecto de un campo magnético sobre la conductividad eléctrica del compacto compósito elaborado con la mezcla LCaSM - LSMCr en la proporción 0-100, sinterizado a 1200 ° C durante 4 h.	82
Figura 4.27 Micrografías con aumentos de 20x, 500x, 1000x, 2500x, 4000x y 6000x de un compacto de LCaSM sinterizado a 1100°C durante 4h.	84
Figura 4.28 Micrografías con aumentos de 20x, 500x, 1000x, 2500x, 4000x y 6000x de un compacto compósito de LCaSM:LSMCr con una proporción de 75-25, sinterizado a 1100°C durante 4h.	85
Figura 4.29 Micrografías con aumentos de 20x, 500x, 1000x, 2500x, 4000x y 6000x de un compacto compósito de LCaSM:LSMCr con una proporción de 50-50, sinterizado a 1100°C durante 4h.	86
Figura 4.30 Micrografías con aumentos de 20x, 500x, 1000x, 2500x, 4000x y 6000x de un compacto compósito de LCaSM:LSMCr con una proporción de 25:75, sinterizado a 1100°C durante 4h.	87
Figura 4.31 Micrografías con aumentos de 20x, 500x, 1000x, 2500x, 4000x y 6000x de un compacto de LSMCr sinterizado a 1100°C durante 4h.	88
Figura 4.32 Impurezas de SiO ₂ y Fe en los compactos compósitos de LCaSM:LSMCr con una proporción de 75:25, 50:50, respectivamente, sinterizados a 1100°C durante 4h.	89
Figura 4.33 Micrografía del compacto compósito de LCaSM:LSMCr con una proporción de 25:75 a 6000x magnificaciones, sinterizado a 1100°C durante 4h.	90
Figura 4.34 Análisis químico del compacto LCaSM y el compósito 75:25, sinterizados a 1200°C durante 4h.	91
Figura 4.35 Análisis químico de los compactos de los compósitos 50:50 y 25:75, sinterizados a 1200°C durante 4h.	92
Figura 4.36 Análisis químico del compacto LSMCr, sinterizado a 1200°C durante 4h.	93

Capítulo I. Introducción

La Agencia Internacional de la Energía (IEA) ha buscado alternativas para reducir el consumo energético y la emisión de gases de efecto invernadero (GEI), llegando a la conclusión de que la refrigeración es uno de los sectores que más potencial de mejora posee (El Boukili et al., 2021). Esto se debe a que en este momento la mayoría de los sistemas de refrigeración están basados en el principio de expansión y compresión de gases, provocando un consumo energético muy grande y la generación de gases que pueden presentar un riesgo ambiental o a la salud pública (Akça et al., 2020). Dentro de todas las alternativas estudiadas, la refrigeración magnética ha mostrado la mayor eficiencia energética, llegando al 60%, superando así el 40% obtenido por los mejores sistemas de refrigeración convencionales (Jeddi et al., 2020). En contraste con los sistemas convencionales que usan gases, la refrigeración magnética emplea materiales que presentan un gran efecto magnetocalórico (EMC), es decir, su temperatura aumenta en condiciones adiabáticas cuando se le aplica un campo magnético.

Estudios previos han mostrado que existen algunas alternativas interesantes a los sistemas metálicos más utilizados actualmente en refrigeración magnética. Un claro ejemplo de ello son las manganitas tipo ABO_3 , ya que poseen un bajo costo de producción, baja reactividad con el medio ambiente, alta resistividad eléctrica y buenas características magnetocalóricas, siendo la única limitante el estrecho rango de temperatura de trabajo, limitando enormemente sus posibles aplicaciones. Al mismo tiempo, estos materiales han demostrado tener una magnetorresistencia colosal dependiendo de la temperatura de trabajo y dopaje incluido (Atanasov et al., 2023). La magnetorresistencia es un fenómeno en el cual la resistividad eléctrica de un material cambia en respuesta a un campo magnético aplicado. Este efecto ha sido ampliamente estudiado en diversos materiales, incluyendo manganitas con la misma estructura cristalina (Rao, 1988).

Adicionalmente, se ha encontrado una relación entre algunos fenómenos observados como la magnetorresistencia, el EMC y el comportamiento ferromagnético de algunas manganitas dopadas con la existencia de algunas interacciones magnéticas y estructurales dentro del material. Dichos dopajes pueden acentuar la importancia del fenómeno de doble intercambio, ya que mediante la sustitución parcial de los cationes en las posiciones A con valencia +3 por cationes divalentes se obtiene una conversión controlada de Mn^{+3} a Mn^{+4} , la cual sucede con el propósito de preservar la neutralidad electrónica pero genera en el proceso un electrón itinerante que tendrá influencia en las propiedades eléctricas y magnéticas resultantes (Taboada Moreno et al., 2019).

De tal manera, en esta tesis se busca evaluar el efecto de un campo magnético en la movilidad electrónica de compósitos sintetizados a partir de mezclas de manganitas

perovskitas dopadas con Sr^{+2} , Ca^{+2} , y Cr^{3+} . El objetivo principal es caracterizar las propiedades eléctricas y magnetoeléctricas de los compósitos para evaluar su potencial aplicación en sistemas de refrigeración magnética. Esto implica analizar cómo las propiedades eléctricas de los compósitos cambian en respuesta a la aplicación de un campo magnético, lo cual está directamente relacionado con la magnetorresistencia.

1.1 Antecedentes

El uso de materiales magnetocalóricos (MC) en refrigeración magnética ha generado interés en científicos e investigadores debido a las nuevas posibilidades que ofrecen con respecto a los sistemas de refrigeración actuales, fundamentados en la expansión y compresión de gases, donde los puntos de mejora más notables son la aminoración de la contaminación acústica, la disminución del espacio requerido y el bajo impacto ambiental que genera, haciendo énfasis en la nula emisión de gases de efecto invernadero o que dañan la capa de ozono y en el aumento en la eficiencia energética (Franco et al., 2018; Pecharsky & Gschneidner Jr., 1999).

Los MC se caracterizan por presentar un fenómeno denominado efecto magnetocalórico (EMC), el cual se puede manifestar como un cambio en la temperatura o un cambio en la entropía magnética cuando el material es magnetizado de forma adiabática o no adiabática, respectivamente. Si bien, este fenómeno ha sido estudiado en diferentes materiales, no fue hasta que se observó que el gadolinio presentaba el EMC a temperatura ambiente y el posterior descubrimiento del EMC gigante en la aleación $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ que se comenzaron a desarrollar dispositivos que sacaban provecho de este fenómeno (Pecharsky & Gschneidner Jr., 1999). Sin embargo, a pesar de que el EMC de la aleación supera considerablemente en magnitud a la presentada por el metal puro, sucede a una temperatura de 276 K (Chaudhary et al., 2019), considerablemente menor a los 294 K presentados por el Gd, dificultando su uso en aplicaciones a temperatura ambiente. Esto último, ha despertado el interés y la posterior búsqueda de materiales que presenten el EMC gigante a temperatura ambiente.

Una de las mayores dificultades en la actualidad deriva en el costo y en la dificultad de procesamiento de los materiales MC, ya que al ser en su mayoría aleaciones metálicas, tienden a reaccionar con el medio en ambientes oxidantes (Chaudhary et al., 2019). Del mismo modo, con el propósito de ampliar su rango de aplicación, se busca que el EMC se manifieste bajo la aplicación de campos magnéticos pequeños, menores a 2 T (Dagotto et al., 2001), De tal forma, en la actualidad el interés del desarrollo de materiales MC se centra en óxidos metálicos, haciendo especial énfasis en las manganitas que presentan una estructura cristalina tipo perovskita. Esto se debe en mayor medida a su costo relativamente menor con respecto a las aleaciones metálicas,

sus métodos de síntesis, la facilidad de su procesamiento, notable estabilidad química, bajo impacto ambiental, elevado EMC a bajos campos magnéticos y facilidad en la modulación de la temperatura de trabajo a través de dopaje (Phan & Yu, 2007).

Particularmente, la manganita de lantano dopada con calcio con estequiometría $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ha sido estudiada mucho debido a que presenta fenómenos interesantes desde el punto de vista tecnológico, entre los que se encuentran los mecanismos de interacción magnética como el doble intercambio que sucede entre los cationes Mn^{3+} y Mn^{4+} y el súper intercambio existente entre los cationes Mn y los aniones O^{2-} , influyendo en fenómenos como la magnetorresistencia colosal (MRC) y el EMC, así como en el comportamiento ferrimagnético del material. Además, posee propiedades magnetocalóricas interesantes como una $|\Delta S_{\text{max}}|$ entre 2 y 10 J/kg·K con un potencial de enfriamiento relativo (RCP) entre valores de 124 y 294 J/kg cuando se le aplica un campo entre 10 y 50 kOe (Moya et al., 2012; Thanh et al., 2014). Del mismo modo, presenta el EMC a una temperatura cercana a su T_C , donde sucede la transición de orden ferromagnético-paramagnético (FM-PM), la transición de fase ocurrida es de primer orden (TFPO), ya que no solo involucra un cambio en el orden magnético sino también cambios estructurales, provocando que la transición FM-PM suceda en un rango de temperatura más ajustado, limitando su temperatura de trabajo (Lampen et al., 2013; Mira et al., 1999). En contraste con el Gd puro, la T_C del compuesto se encuentra en valores aproximados a 260 K, haciendo complicado su uso en aplicaciones domésticas y creando como consecuencia un desafío adicional a superar (Zhang et al., 2013).

Una de las principales soluciones que se han planteado para sortear la problemática del rango de trabajo de 100K del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, fue sustituir la TFPO por una transición de fase de segundo orden (TFSO). De manera muy similar y complementando lo anteriormente mencionado, se ha observado que la T_C puede ser modulada de tal manera que se acerque a la temperatura ambiente a través de la modificación en la interacción ferromagnética derivada del doble intercambio por medio de ligeras modificaciones en la estructura cristalina del material que son conseguidas a través de su procesamiento en forma de nanopartículas o películas delgadas, sin embargo, su elevado costo ha mermado su viabilidad (Franco et al., 2014; Mira et al., 2002). Las distorsiones estructurales controladas previamente mencionadas también tienen influencia sobre el EMC y son principalmente inducidas a través de la sustitución de cationes específicos en los sitios ocupados los iones huéspedes Mn y Ca dentro de la estructura cristalina (Efrat & Aharon, 2013; Elghoul et al., 2018; Ewas & Hamad, 2017; Ho et al., 2017; Linha et al., 2018; Phan et al., 2012; Thanh et al., 2016).

La sustitución del catión La^{3+} por elementos divalentes y monovalentes puede derivar en un cambio en la temperatura de Curie del compuesto, sin embargo, no existe un

gran interés en el dopaje con cationes monovalentes debido a que puede generar vacancias de oxígeno a lo largo de la estructura, teniendo como consecuencia un aumento considerable en la conductividad mixta del material, algo indeseable para su aplicación en dispositivos magnetocalóricos. En contraparte, el dopaje con elementos divalentes no solo evita el inconveniente de la generación de vacancias de oxígeno sino que también permite la formación de nuevas interacciones magnéticas a través de los iones Mn^{3+} y Mn^{4+} , propiciando que aumente el rango de trabajo a través de la sustitución a una TFSO.

De manera complementaria a la línea de investigación previamente mencionada, el co-dopaje con cationes Ca^{2+} y Sr^{2+} con el propósito de obtener $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ha sido objeto de interés en el desarrollo de materiales MC (Jeddi et al., 2018; Mohamed et al., 2015; Nisha et al., 2012; Phan et al., 2010; Phan et al., 2014; Silva et al., 2018). Entre los valores más prometedores obtenidos se reportaron un elevado RCP cercano al 60% mostrado por el Gd puro y un costo de producción aproximado a únicamente el 30% del mismo (Chaudhary et al., 2019; Franco et al., 2018; Pecharsky & Gschneidner Jr., 1999). Adicionalmente, (Thanh et al., 2014), obtuvieron valores de $|\Delta S_{\text{max}}|$ de 1.47 y 1.38 $\text{JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$ bajo un campo magnético externo de 1 T a través de la síntesis de nanopartículas de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ con concentraciones de x de 0.1 y 0.12, respectivamente. En adición a esto, en un estudio realizado por (Phan et al., 2005), se reportó un valor de $|\Delta S_{\text{max}}|$ de 10.5 $\text{JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$ en la manganita $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ a temperatura ambiente a un campo aplicado de 5 T. De forma similar, (Jeddi et al., 2018) a partir de la síntesis de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ reportaron valores de $|\Delta S_{\text{max}}|$ y RCP de 5.26 $\text{JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$ y 262.53 JKg^{-1} , correspondientemente. De forma complementaria, (Efrat & Aharon, 2013) evaluaron la $|\Delta S_{\text{max}}|$ de estas manganitas co-dopadas con Sr a campos no mayores a 2 T, obteniendo valores aproximados de 1 $\text{JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$, reduciendo considerablemente su utilidad.

Siguiendo una línea de investigación similar y empleando la manganita $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ pero utilizando molienda de alta energía como método de síntesis, (Taboada-Moreno et al., 2019) presentó un aumento notable en la $|\Delta S_{\text{max}}|$, obteniendo valores aproximados a 5.26 $\text{JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$, pero con una RCP de apenas alrededor de 100 JKg^{-1} . Adicionalmente, observó que el contenido de Sr^{2+} permite modificar la temperatura de Curie, a la vez que el EMC se vio potenciado por el método de síntesis, lo cual según (Bolarín-Miró et al., 2020) se debe principalmente al incremento en la distorsión en su estructura cristalina.

De igual forma, ha sido objeto de estudio la sustitución del ion Mn^{3+} por cationes trivalentes debido a las distorsiones estructurales generadas sin un desbalance electrónico, evitando la generación de vacancias. Es así que algunos autores como (Kallel et al., 2019) destacan la influencia de la sustitución de los cationes Mn^{3+} por Cr^{3+}

en la disminución de la interacción de DI y la reducción del efecto Jahn-Teller a través de la síntesis de manganitas del tipo $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}$. Consecuentemente, (Zawawi et al., 2018), por medio del estudio de manganitas co-dopadas del tipo $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ y $\text{Nd}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ observó una relación entre el aumento en el contenido de Cr y la disminución en el volumen de la celda cristalina, así como una reducción en la T_C .

En una línea de investigación similar, a partir del método de síntesis en estado sólido (Cabeza et al., 1999) sintetizó el sistema $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}$ y correlacionó el aumento en el contenido de Cr con una reducción en la magnetización de saturación debido a un desacoplamiento de la transición ferromagnética que depende del orden orbital a través de la interacción de DI.

A pesar de las numerosas investigaciones y proyectos que se han desarrollado con el propósito de mejorar las propiedades magnetocalóricas de las manganitas de lantano a través del dopaje en los sitios ocupados por los iones Mn^{3+} y La^{3+} , los resultados más prometedores obtenidos por este medio han sido una $|\Delta S_{\max}|$ de $10 \text{ JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$ y una capacidad de refrigeración inferior a 200 JKg^{-1} provocada por un estrecho rango de trabajo de aproximadamente 100 K cuando son sometidos a campos de 2 T. Este rango tan estrecho presenta la principal problemática a resolver para su aplicación en la refrigeración magnética.

Una de las alternativas más interesante y prometedora radica en la elaboración de compósitos conformados de manganitas, de tal manera que la acción conjunta de sus componentes magnifique sus propiedades magnetocalóricas (Bolarín-Miró et al., 2024). Sin embargo, para sacar provecho del compósito, las manganitas precursoras deben poseer temperaturas de Curie diferentes y con una separación lo suficientemente grande para conseguir un rango de trabajo aproximado de 200 K para conseguir una buena RCP, todo esto en rangos cercanos a la temperatura ambiente.

Un avance importante fue observado por (Jeddi et al., 2018) mediante la elaboración de compósitos a partir de las manganitas $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$, donde alrededor de la temperatura ambiente y bajo un campo aplicado de 5 T se obtuvieron una capacidad de refrigeración relativa y un rango de temperatura de trabajo de 360 JKg^{-1} y 200 K, respectivamente. Si bien, hubo un aumento en la variación de la temperatura en condiciones adiabáticas, también se observó una disminución en la variación de entropía máxima que aunado a los elevados campos magnéticos aplicados vuelven inviable su uso doméstico.

Por otro lado, (Akça et al., 2020) a partir de un estudio similar donde se buscaba evaluar el efecto sinérgico en las propiedades magnetocalóricas de un compósito conformado por las manganitas $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.7}\text{Te}_{0.3}\text{MnO}_3$, se obtuvieron valores de

$|\Delta S_{\max}|$ y RCP bajo un campo de 5 T de $3.70 \text{ JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$ y 223.76 JKg^{-1} , consecutivamente. Sin embargo, a pesar de poseer una RCP con valores cercanos al 70% del valor del Gd puro, la estrechez en el rango de trabajo correspondiente a valores aproximados de 60 K, entre 250 y 310 K, vuelven inviable su uso.

Al igual que los trabajos anteriores, (Bolarín-Miró et al., 2024) estudió el efecto sinérgico de un compuesto obtenido por la mezcla de dos manganitas magnetocalóricas, siendo específicamente una mezcla 75:25 de las manganitas $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, respectivamente, donde se mostró un aumento en la capacidad de refrigeración del compuesto con respecto a las manganitas precursoras, llegando a la conclusión que la formación de fases intermedias a través del fenómeno de difusión es el responsable del aumento del RCP.

Por otro lado, según autores como (Maignan et al., 2007) la magnetorresistencia colosal (MRC) mostrada por algunas manganitas con estructura tipo perovskita es uno de los fenómenos multifactoriales que se manifiestan debido a la existencia de diferentes estados de ordenamiento casi igualmente energéticos que ante una pequeña perturbación externa produce cambios significativos. Consecuentemente, debido al estudio de la manganita $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ (Hong et al., 2000) observaron que la magnetorresistencia en muestras policristalinas presentaban su valor máximo a temperaturas considerablemente menores a la T_C , a diferencia de los monocristales que lo presentaron a temperaturas cercanas a la temperatura de Curie, llegando a la conclusión de que las propiedades magnéticas y eléctricas no dependían únicamente del efecto de la temperatura en la alineación de los spines de los electrones sino también en los límites de grano.

Por su parte, (Raveau et al., 2000) llegaron a la conclusión de que el dopaje del catión Cr^{3+} en los sitios ocupados por el ion Mn^{3+} en la manganita $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ con una concentración de $x=0.05$ elimina el orden antiferromagnético en las cargas a través de la formación de “clusters” con orden ferromagnético. Como consecuencia, se alcanzaron valores máximos de 85% de magnetorresistencia en presencia de campos magnéticos grandes.

Finalmente, (Bhame et al., 2012) evaluó el efecto sinérgico de un compuesto elaborado a partir de la manganita $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ y el óxido metálico Mn_3O_4 en la magnetorresistencia, donde los valores observados a 77 K y 0.5 T de compósitos sinterizados a temperaturas entre 800°C y 1250°C no presentaron aumento alguno con respecto a la manganita pura sintetizada bajo las mismas condiciones. Esto lo atribuyen a que el aumento en la magnetorresistencia a campos magnéticos pequeños (MRCP) observado en otros compósitos elaborados a partir de manganitas dopadas y óxidos metálicos involucraban la presencia de un catión no contenido por la manganita,

llegando a la conclusión de que la difusión de un elemento diferente en la estructura es lo que aumenta la MRCP.

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 mundo. El principal problema radica en que esto provoca que el planeta incremente su temperatura anualmente, obligando al uso de más sistemas de refrigeración, convirtiéndolo en un ciclo vicioso que agrava 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 principal problema del 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 temperaturas muy bajas o rangos muy estrechos, como los materiales que presentan las fases de Laves donde se combina Co^{2+} con tierras raras. También existe otro grupo de materiales, donde el rango de temperatura de trabajo 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 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 trabajo, demuestran que las manganitas de lantano dopadas con calcio y con estroncio han presentado características magnetocalóricas muy interesantes, sin embargo, aunque el rango de aplicación de estos materiales es estrecho, la investigación ha derivado hacia el diseño de compósitos a base de mezclas de dos manganitas con diferente rango de temperatura de trabajo, lo cual ampliaría notablemente el rango y por lo tanto su aplicación para sistemas de refrigeración.

Ante esta perspectiva, además de conocer las propiedades magnetocalóricas de los compósitos, es necesario investigar el comportamiento eléctrico y magnético que muestran a diferentes temperaturas para poder establecer su posible aplicación como material en sistemas de refrigeración, lo cual motiva el desarrollo de esta tesis, con el fin de conocer el efecto de la temperatura y el efecto magnetorresistivo

El campo de las Ciencias de los Materiales, tiene como objetivo evaluar el efecto de un campo magnético en la movilidad electrónica de los compósitos hechos a partir de mezclas de manganitas de tipo perovskita. Los materiales se sintetizan utilizando molienda de alta energía y tratamiento térmico. Las propiedades eléctricas y magnetoeléctricas de los compósitos se caracterizan para evaluar su potencial aplicación en sistemas de refrigeración magnética.

1.3 Hipótesis

La resistencia eléctrica de las manganitas $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$ que se emplearán como constituyentes de los compósitos presentará un incremento en su valor al aplicar un campo magnético, como consecuencia del efecto de las líneas de campo magnético sobre la movilidad del electrón itinerante, generado por la interacción magnética de doble intercambio que es responsable de la conductividad eléctrica. Se espera un incremento en la resistencia eléctrica de las manganitas superior al 10% al momento de ser sometidas a un campo magnético externo. Este mismo efecto se deberá observar en el compósito, pero en menor grado, dado que las interfaces entre las partículas de las dos fases o constituyentes, promoverán un incremento en la resistencia al movimiento de los electrones.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo General

Evaluar el efecto del campo magnético sobre la movilidad electrónica de compósitos a base de mezclas de manganitas tipo perovskita ($\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$), sintetizados mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico, a través de la determinación de sus propiedades eléctricas y magnetoeléctricas, para su posible aplicación como material magnetocalórico en sistemas de refrigeración magnética.

1.4.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico dos manganitas: $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ (LCaSM) y $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$ (LSMCr) además de analizar su composición química y la estructura cristalina de ambas manganitas
- Obtener compactos cilíndricos a partir de mezclas homogéneas de polvos de las manganitas sintetizadas (LCaSM:LSMCr) 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.
- Diseñar y fabricar un sistema de medición del acoplamiento magneto-eléctrico de los compósitos elaborados con las manganitas (LCaSM:LSMCr).
- Evaluar las propiedades eléctricas en función del campo magnético externo aplicado en compactos de compósitos de manganitas $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ (LCaSM) y $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$ (LSMCr).

Capítulo II. Marco Teórico

2.1 Materiales magnetocalóricos

Gracias a la experimentación humana y al uso de métodos computacionales e inteligencia artificial, el ser humano actualmente conoce alrededor de 421 000 materiales estables diferentes, cada uno con propiedades y características distintivas (Merchant & Cubuk, 2023). Sin embargo, todos los materiales presentan un tipo de respuesta particular cuando interactúan con un campo magnético externo, esto se debe a que los átomos poseen momentos magnéticos intrínsecos. La rotación o espín y el movimiento orbital alrededor del núcleo de los electrones generan momentos magnéticos separados. Del mismo modo, los protones y neutrones del átomo poseen un espín que genera un momento magnético, pero es considerablemente menor a los anteriormente mencionados. La interacción entre los momentos magnéticos de los átomos de un material y el campo magnético externo determina el tipo de comportamiento magnético que posee (Askeland & Wright, 2017).

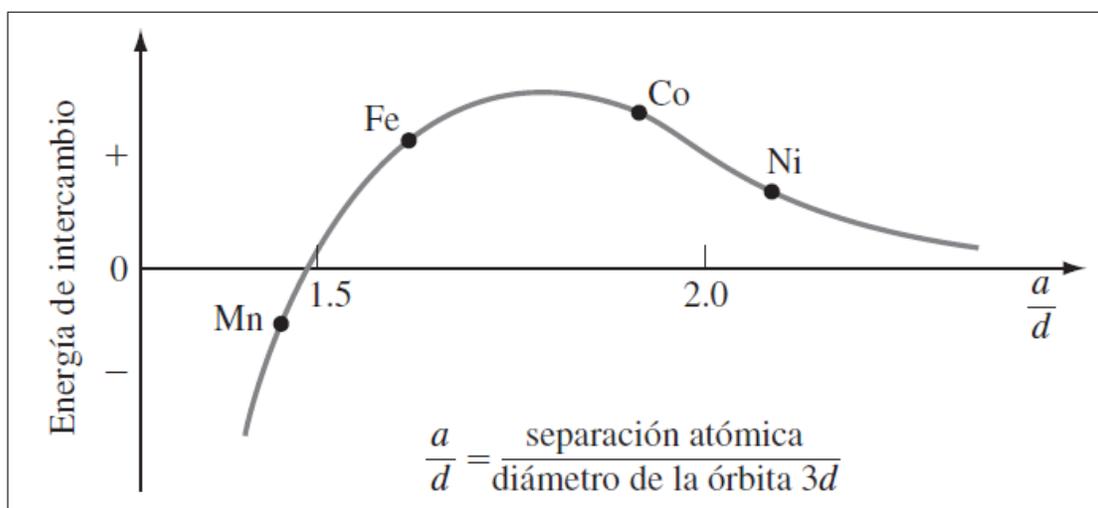


Figura 2.1 Energía de interacción de intercambio como función del cociente de la separación atómica y el diámetro de órbita de algunos metales de transición (Smith & Hashemi, 2006).

Empleando materiales con comportamiento ferromagnético se pueden producir grandes campos magnéticos que se pueden mantener o eliminar, pero para que un material posea este comportamiento debe cumplir dos condiciones. Primeramente,

debe poseer electrones desapareados en alguno de los orbitales de los átomos que conforman el material, esto genera que los átomos tengan un momento magnético de espín permanente. En segundo lugar, se debe llevar a cabo un fenómeno conocido como magnetización espontánea, este consiste en propiciar que los dipolos magnéticos de los átomos adyacentes se alineen, formando dominios magnéticos. Para que este fenómeno ocurra, la energía de intercambio debe ser positiva, esto únicamente ocurre cuando la razón entre el espaciado atómico y el diámetro de la órbita 3d posee un valor comprendido entre 1.4 y 2.7, *figura 2.1* (Smith & Hashemi, 2006).

Por su parte, los materiales magnetocalóricos son materiales ferromagnéticos que cuando son sometidos a un campo magnético externo, sus momentos magnéticos se alinean en la misma dirección al campo aplicado, provocando cambios en su entropía y/o temperatura. A este fenómeno se le conoce como efecto magnetocalórico (EMC) y en los materiales ferromagnéticos alcanza su valor máximo cerca de su temperatura de Curie (T_C), donde existe un cambio en el orden magnético. (Hoyos et al., 2006).

2.2 Efecto magnetocalórico en refrigeración

En los sistemas de refrigeración magnética los materiales magnetocalóricos cumplen la misma función que los refrigerantes en los sistemas de refrigeración convencionales, ya que sufren un cambio de entropía provocado por un cambio de las condiciones termodinámicas en las que se encuentra. En los sistemas de refrigeración magnética la variación en la entropía sucede cuando se aplica un campo magnético externo sobre un material que presenta un EMC lo suficientemente grande, de tal manera que los momentos magnéticos de los electrones se alinean en la misma dirección del campo aplicado (Taboada Moreno et al., 2023). Es así que se sigue un ciclo termodinámico que se asemeja al ciclo de Carnot, *figura 2.2*.

El ciclo comienza cuando a un material a temperatura ambiente se le aplica un campo magnético externo en condiciones adiabáticas (1) provocando una disminución en su entropía magnética que es compensada con un aumento en la temperatura del material (2). Posteriormente, se permite el intercambio energético entre el material y los alrededores que deriva en el equilibrio térmico entre el material y el ambiente (3). Finalmente, se aplica un campo magnético que elimine el orden ferromagnético en condiciones adiabáticas para que el material aumente su entropía magnética y por consiguiente disminuya su temperatura (4). Finalmente, se pone en contacto el material magnetocalórico con el sistema que se desea enfriar, de tal forma que haya transferencia de calor, aumentando su temperatura y volviendo al punto inicial. De esta forma se repite el ciclo.

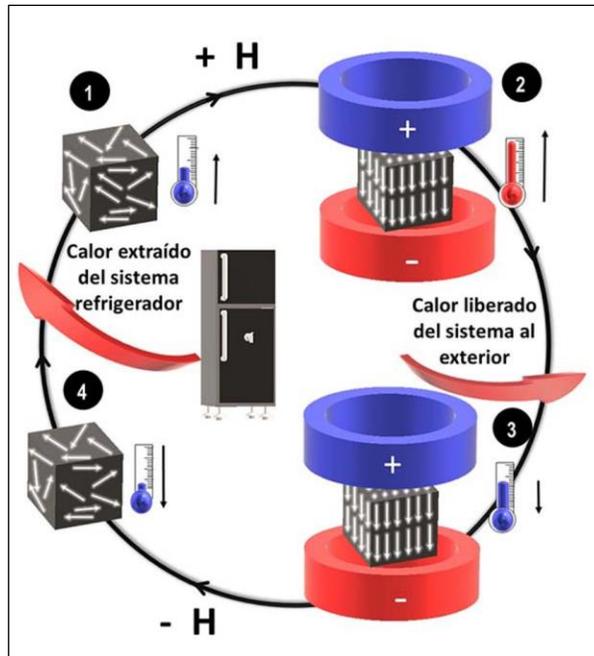


Figura 2.2 Representación gráfica del ciclo termodinámico sufrido por el material magnetocalórico en el proceso de refrigeración magnética (Taboada Moreno, 2020).

2.2.1 Transiciones estructurales y magnéticas

Una fase es una región del espacio en la que sus propiedades son iguales bajo determinadas condiciones externas. Teniendo esto en cuenta, una transición de fase es el proceso en el que dicha región sufre un cambio abrupto en sus propiedades cuando hay una pequeña variación en una variable de control (Fultz, 2020). Si bien hay modelos actuales que son capaces de describir mejor ciertos fenómenos, el modelo clásico de Enherfest todavía es utilizado para describir aspectos cualitativos de las transiciones de fase en sistemas de todo tipo (Salinas, 2001). Según su teoría, las transiciones de fase que existen son:

- Transiciones de fase de primer orden (TFPO), *figura 2.3 (a)*: Presentan una discontinuidad en la primera derivada de la energía libre. Además, involucran un calor latente, es decir, liberan o absorben energía durante la transición.
- Transiciones de fase de segundo orden (TFSO), *figura 2.3 (b)*: La segunda derivada de la energía libre es discontinua, de tal manera que no involucran un calor latente.

Por su parte, las transiciones magnéticas son alteraciones en los patrones de acomodo de los espines de los electrones, comúnmente provocados por cambios en la temperatura, que pueden ser de primer o de segundo orden. La principal diferencia radica en que las transiciones magnéticas de segundo orden únicamente implican una respuesta de los momentos magnéticos cuando se aplica un campo magnético externo,

mientras que los materiales que presentan una transición magnética de primer orden pueden presentar una transformación estructural, es decir, sufrir una modificación en su estructura cristalina (Gschneider Jr. et al., 2005).

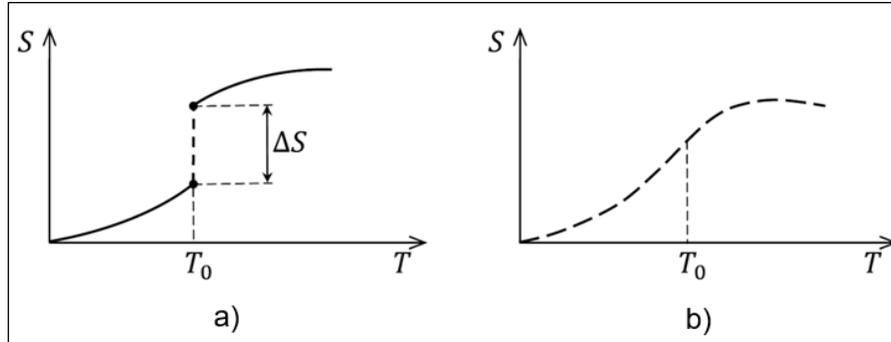


Figura 2.3 Representación gráfica de una a) TFPO y una b) TFSO.

Cuando un material presenta un cambio en su estructura cristalina como consecuencia de la aplicación de un campo magnético externo, la variación en la entropía a campos externos de baja intensidad será considerablemente mayor que el presentado por materiales similares con transiciones magnéticas de segundo orden, este fenómeno es denominado como efecto magnetocalórico gigante (GMCE) y es deseable en materiales que serán empleados para refrigeración magnética (Pecharsky & Gschneider Jr., 2006). Sin embargo, los materiales magnetocalóricos que sufren una transición magnética de primer orden lo hacen en un rango de temperatura menor a aquellos que sufren una transición de segundo orden, limitando su rango de aplicación. (Mellari, 2023).

2.2.2 Entropía

La entropía se puede entender como una función de estado que se basa en un proceso cíclico reversible que únicamente depende de los estados iniciales y finales de un sistema (Zemansky & Dittman, 1997). Sin embargo, resulta más conveniente entenderlo como una medida que indica el grado de predictibilidad de un sistema, donde, una mayor entropía representa una mayor cantidad de estados diferentes que pueden ser adoptados por un sistema (Trigo, 2019).

De tal manera, la entropía de un material magnético se puede aproximar de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\Delta S_T(T, P, H) = \Delta S_M(T, P, H) + \Delta S_L(T, P, H) + \Delta S_E(T, P, H) \quad (\text{ec. 2.1})$$

Donde, ΔS_T corresponde al cambio de entropía total, ΔS_M al cambio de entropía provocado por la magnetización, ΔS_L al cambio de entropía provocado por una

alteración en la estructura cristalina y ΔS_E el cambio de entropía provocado por el movimiento de electrones.

Cuando dicho material es sometido a un campo magnético variable en un proceso isobárico cerrado pueden llevarse a cabo dos procesos, uno adiabático y otro que permite la transferencia de calor con los alrededores. En el proceso no adiabático la temperatura se mantiene constante y la variación en la entropía de magnetización ($\Delta S_M(T)_{\Delta H}$) corresponde a la diferencia entre la entropía del material cuando se le aplica un campo magnético externo ($S(T)_{Hf}$) y la entropía que poseía antes de aplicarlo ($S(T)_{Hi}$),

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

Por otro lado, en el proceso adiabático la entropía permanece constante mientras que hay un cambio de temperatura ($\Delta T_{ad}T_{(H)}$) provocado por el efecto del campo magnético externo (H) y corresponde a la diferencia entre la temperatura del material cuando se aplica el campo magnético final ($T(S)_{Hf}$) y la temperatura del material antes de aplicarle dicho campo ($T(S)_{Hi}$) (Taboada Moreno, 2020).

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

De acuerdo a lo determinado en las ecuaciones 2.2 y 2.3 y lo mostrado en la *figura 2.4* se puede demostrar la existencia del EMC a través de la observación de los procesos adiabático e isotérmico que suceden al pasar de un estado magnetizado a uno que no lo está.

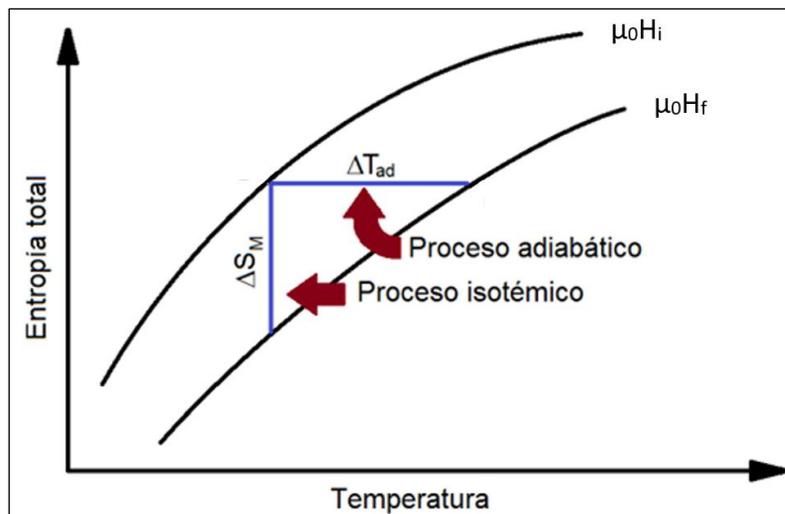


Figura 2.4 Representación gráfica de los procesos mediante los cuales se puede manifestar el efecto magnetocalórico (Gozález García et al., 2022).

Adicionalmente, la existencia y combinación de ambos procesos permiten que suceda un ciclo termodinámico similar pero menos eficiente al ciclo de Carnot.

2.2.3 Relaciones de Maxwell

Empleando las relaciones de Maxwell es posible relacionar el cambio en la entropía magnética, la magnetización, el campo magnético y la temperatura a través de la ecuación 2.4:

$$\Delta S_M(T) = - \int_{H_0}^H \left(\frac{\delta M}{\delta T} \right)_H dH \quad (\text{ec. 2.4})$$

Se puede aproximar la ecuación 2.4, usando el modelo trapezoidal:

$$-\Delta S_M(T, H) = \sum_i \left| \frac{M_{i+1}(T_{i+1}H) - M_i(T_iH)}{T_{i+1} - T_i} \right| \quad (\text{ec. 2.5})$$

Dónde la ΔS_M es proporcional al diferencial de la magnetización (∂M) con respecto al diferencial de la temperatura (∂T), provocando que la variación en la entropía dependa de la magnitud de la variación en la magnetización con respecto a la temperatura. Por su parte, M_{i+1} , M_i , T_{i+1} , T_i son los valores experimentales de la magnetización y temperatura, mientras que H se refiere al campo aplicado (Gozález García et al., 2022).

2.2.4 Curvas Arrott

Los gráficos de Arrot o curvas Arrot, *figura 2.5*, son diagramas en los que se grafica la magnetización al cuadrado frente a la relación entre el campo magnético aplicado y la magnetización a una o varias temperaturas. Permiten determinar la presencia del orden ferromagnético en un material, además de permitir identificar si una transición de fase es de primer o segundo orden dependiendo de si su pendiente es negativa o positiva, respectivamente, de acuerdo al criterio de Banerjee (Akça et al., 2020).

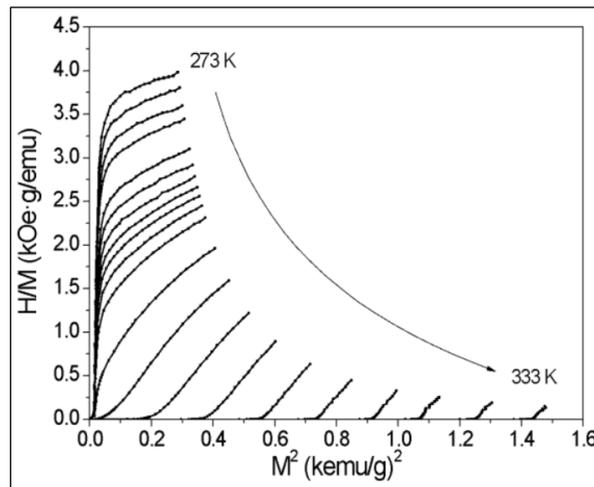


Figura 2.5 Gráfico de Arrot de las curvas $M(H)$ para el compuesto $La_{0.7}Ca_{0.2}Sr_{0.1}$ (Taboada Moreno, 2020).

2.2.5 Capacidad de refrigeración

La capacidad refrigerativa está definida como el calor transferido por un proceso termodinámico de refrigeración ideal, o bien, la cantidad de calor que puede ser extraído de un sistema. La refrigeración relativa se puede determinar a partir de la RC_{FWHM} (Capacidad de refrigeración relativa de la anchura a altura media de la amplitud máxima). Esta a su vez puede ser determinada de forma aproximada, considerando el δT_{FWHM} (ancho de la altura media) como el límite de integración, que a su vez es determinado por la integración del cambio en la entropía isotérmica inducida por un campo magnético externo entre las temperaturas T_1 y T_2 , como se observa en la ecuación 2.6:

$$RC(H)_{FWHM} = \int_{T_2}^{T_1} \Delta S(T, 0 \rightarrow H) dT = (\Delta S_M)_{max} \delta T_{FWHM} \quad (\text{ec. 2.6})$$

Recordando que ΔS_{max} es la entropía isotérmica máxima. (Bolarín-Miró et al., 2020).

2.3 Manganitas

Las manganitas son compuestos inorgánicos conformados por óxidos de manganeso que generalmente poseen una estructura cristalina tipo [perovskita] y una fórmula general ABO_3 , donde A y B son cationes. Dependiendo de los iones que conformen la manganita y de si esté dopada o no, puede poseer un sistema cristalino cúbico, ortorrómbico, romboédrico o hexagonal (Ramírez Rodríguez et al., 2016).

2.3.1 Estructura cristalina

La estructura cristalina tipo [perovskita] a la que generalmente se hace referencia posee la fórmula general $A^{[12]} B^{[6]} X_3^{[6]}$, donde A y B son cationes. Por otro lado, X representa al anión y posee un número de coordinación (CN) de 6, el anión normalmente es oxígeno y en la representación ideal de la celda unitaria, como en la figura 2.6 (a), ocupa los sitios $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ que corresponden a los centros de las caras de la celda, dando un total de 3 iones por celda. Por su parte, A y B poseen CN de 12 y 6, respectivamente. Generalmente, A representa al catión con el radio iónico de mayor tamaño y ocupa los sitios $(0 0 0)$ que corresponden a las esquinas de las celdas unitarias, dando un total de un ion por celda. Por su parte, B representa al catión con menor radio iónico que ocupa la posición $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ en la celda, la cual corresponde al centro del cuerpo de la celda. Otra forma muy común de representar las [perovskitas] es como un arreglo de octaedros BO_6 , figura 2.6 (b), donde un catión B y el anión forman un ion complejo. Aunado a esto, el sistema cristalino que presenta una [perovskita] depende de la relación entre los radios iónicos de los elementos que conforman el material (Ramírez

Rodríguez et al., 2016). Esta relación matemática es conocida como Factor de Tolerancia de Goldschmidt y es representada por la ecuación 2.7:

$$\tau = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (\text{ec. 2.7})$$

Dónde r_A representa el radio iónico del catión que ocupa la posición A, mientras que r_B y r_O expresan los radios iónicos del catión que ocupa la posición B y del anión, respectivamente. En las manganitas, el ion Mn^{+3} ocupa la posición del catión B y el catión A puede ser un elemento de las tierras raras que también posee un número de oxidación de +3.

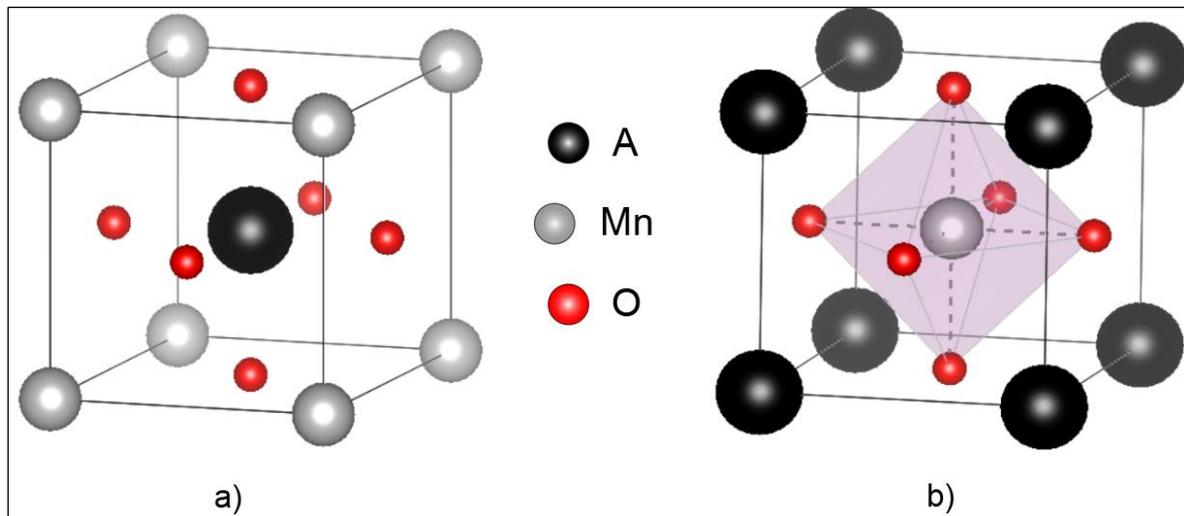


Figura 2.6 Representaciones más comunes de una estructura cristalina tipo perovskita.

Tabla 2.1 Estructuras cristalinas adoptadas de acuerdo al Factor de Tolerancia de Goldschmidt.

Estructura Cristalina	Hexagonal o tetragonal	Cúbica	Ortorrómbica o romboédrica	Otras estructuras
Tolerancia	>1	0.9-1	0.71-0.9	<0.71

De acuerdo al valor del Factor de Goldschmidt que se obtiene al emplear los radios de los iones que conforman las manganitas y a lo observado experimentalmente hasta el momento, se ha determinado que las manganitas poseen estructuras cristalinas ortorrómbicas o romboédricas independientemente del catión que ocupe la posición A.

2.3.2 Pérdida de la degeneración orbital y Efecto Jahn-Teller

La degeneración orbital se refiere a que todos los suborbitales de un orbital particular poseen la misma energía, es decir, los electrones de todos los suborbitales son igualmente energéticos. Sin embargo, de acuerdo a la teoría del campo cristalino existen dos fenómenos que promueven la pérdida de la degeneración del orbital d en los metales de transición.

El primer fenómeno corresponde al efecto de campo cristalino que se fundamenta en las interacciones electrostáticas entre los electrones de los aniones, que no forman parte del enlace, que conforman un ion complejo y los electrones del metal de transición que cumple la función de catión, figura 2.7 (a). La pérdida de la degeneración del orbital sucede cuando la fuerza de repulsión existente entre los electrones de ambos iones afecta en mayor grado a determinados suborbitales, provocando que tengan menor estabilidad y que los electrones requieran mayor energía para ocuparlos. En el caso de las manganitas, el ion complejo que está conformado por la molécula MnO_3^{3-} posee un arreglo octaédrico, de tal manera que los lóbulos de los suborbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} se encuentran más cercanos a los electrones de los aniones que los demás suborbitales, provocando que la fuerza de repulsión sea mayor y por consiguiente, tengan un estado energético mayor.

Debido a que el campo cristalino en las manganitas es débil, el llenado de electrones se realizará siguiendo las reglas de Hund, comenzando con los suborbitales menos energéticos, como se observa en la figura 2.7 (b).

Por otro lado, el efecto Jahn-Teller provoca una distorsión geométrica en las moléculas no lineales degeneradas, figura 2.8. Esto se debe a que no pueden existir este tipo de moléculas de forma estable. Esta distorsión genera la pérdida de la degeneración del orbital, que a su vez disminuye la energía total y aumenta la estabilidad de la molécula.

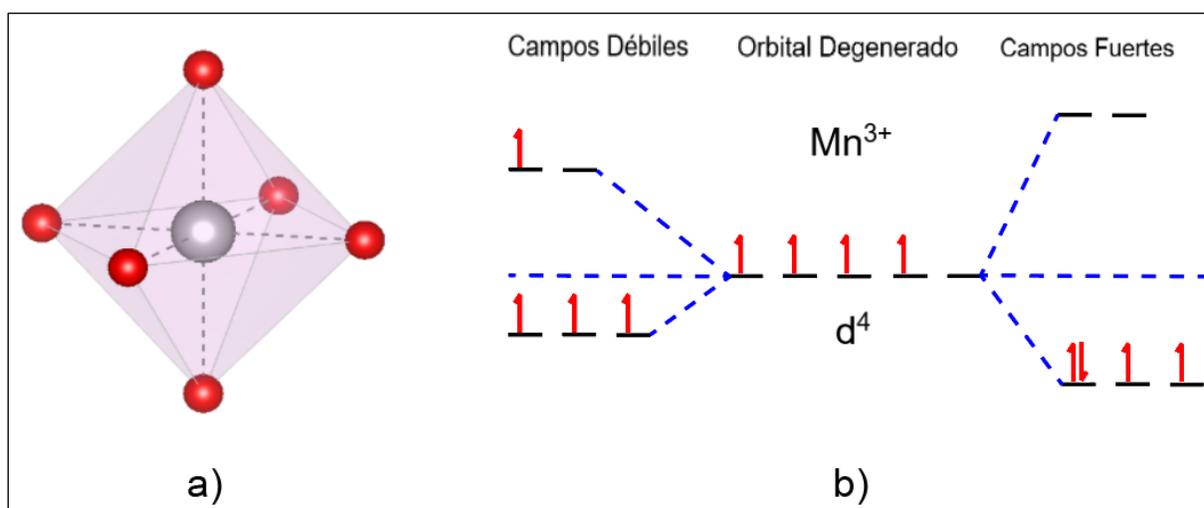


Figura 2.7 Representación gráfica del efecto de campo cristalino en un catión Mn^{3+} .

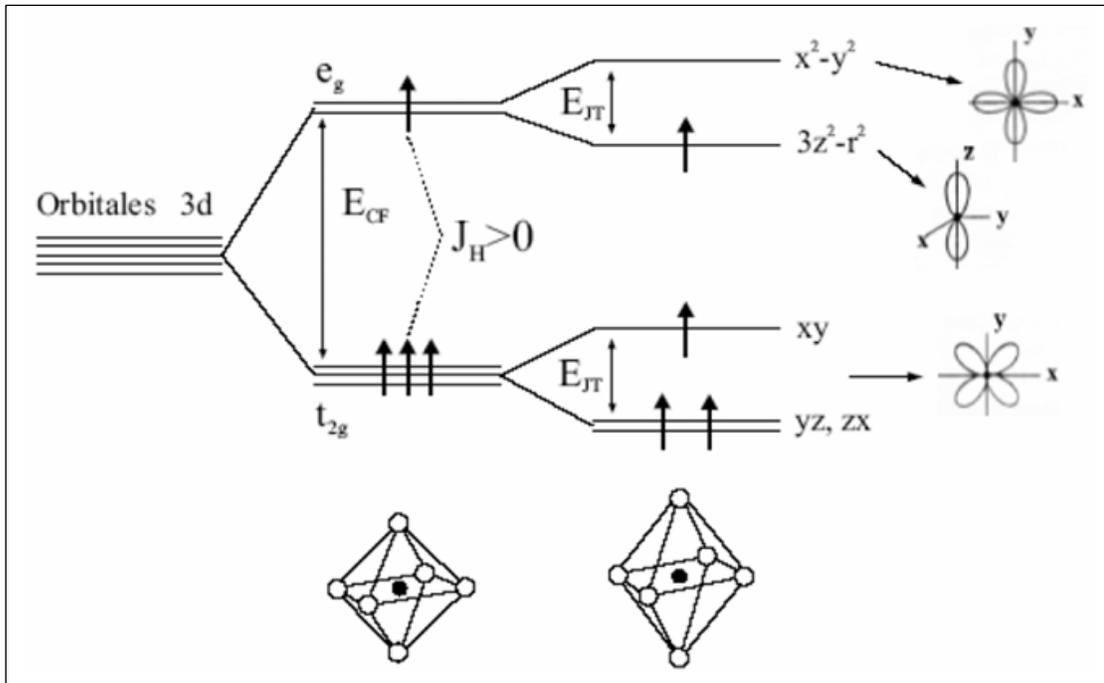


Figura 2.8 Representación gráfica de la degeneración de un orbital a causa del efecto de campo cristalino y la distorsión Jahn-Teller en un catión Mn^{+3} (Panwar et al., 2011).

Sin embargo, al no tener pleno conocimiento del fenómeno no es posible anticipar si la deformación ocasionada por el efecto Jahn-Teller será de compresión o de expansión.

2.3.3 Interacciones magnéticas

Las interacciones de intercambio magnéticas son efectos producidos por la interrelación entre electrones desapareados localizados pertenecientes a diferentes iones o átomos. Estas interacciones pueden ser directas o indirectas. Las interacciones directas se llevan a cabo por el solapamiento de los orbitales de los electrones que participan en la interacción, mientras que las indirectas lo hacen a través de un átomo o ion que hace de intermediario. Las interacciones que rigen en mayor medida el comportamiento magnético de las manganitas son el doble intercambio y el súper intercambio, ambas son interacciones indirectas que suceden en el arreglo octaédrico formado por el ion complejo MnO_3^{-3} .

- *Doble intercambio (DI)*

Las manganitas de lantano que poseen la fórmula general $LaMnO_3$ son materiales que tienen un comportamiento antiferromagnético. Sin embargo, se ha descubierto que al ser dopadas con elementos divalentes en una proporción adecuada pueden adoptar un comportamiento ferromagnético. El catión que será sustituido por el elemento dopante será determinado por las Reglas de Hume-Rothery. (Mahendiran et al., 1996).

La sustitución antes mencionada provoca que el ion Mn^{+3} se convierta en Mn^{+4} , con el propósito de preservar la estabilidad iónica en el compuesto. Como consecuencia, se genera un hueco en el orbital 3d de los iones Mn^{+4} , generando movilidad entre el electrón y el hueco del suborbital E_g en los cationes contiguos Mn^{+3} y Mn^{+4} , respectivamente, tal como se presenta esquemáticamente en la *figura 2.9*. Sin embargo, para que la interacción sea posible, los spines de los electrones desapareados de ambos cationes deben poseer el mismo sentido (Cruz Moreno, 2021). La alineación de los momentos magnéticos de los cationes Mn^{+3} y Mn^{+4} , permiten que haya mayor movilidad del par electrón-hueco, al mismo tiempo, aumenta el carácter ferromagnético del material. De esta forma, las propiedades eléctricas y magnéticas se encuentran ligadas (Salamon & Marcelo, 2001).

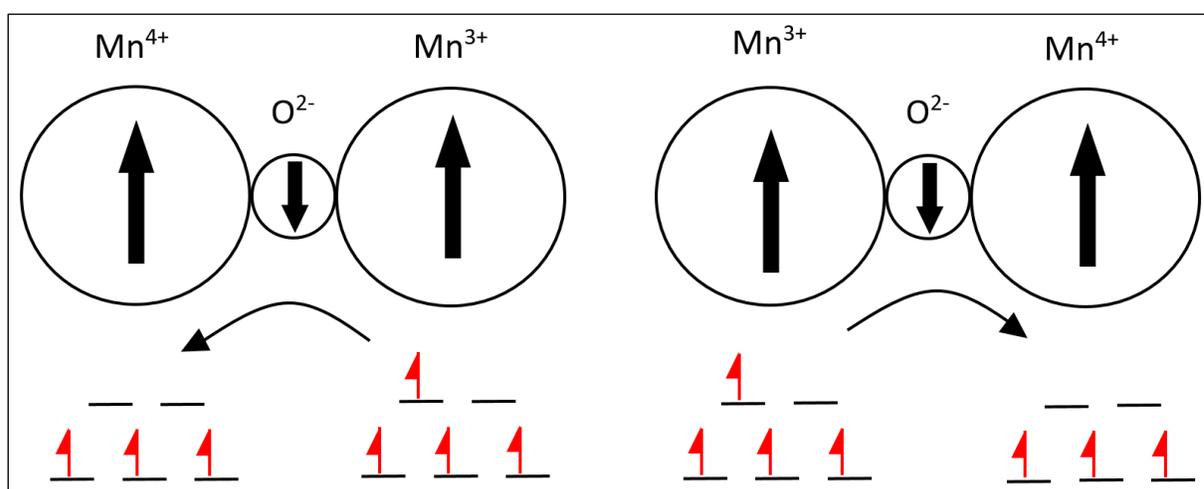


Figura 2.9 Representación gráfica de la interacción de doble intercambio (DI).

- Súper intercambio (SI)

Este mecanismo se produce a partir de la interacción de dos cationes paramagnéticos a través de un anión que los separa. Si bien, no hay solapamiento entre los orbitales de los iones magnéticos, sí lo hay con el orbital del anión (Anderson, 1950). Esto provoca un emparejamiento entre los electrones localizados desapareados de los cationes con el par electrónico del anión, *figura 2.10*. En el caso de las manganitas, esta interacción se lleva a cabo cuando ambos cationes son iguales, es decir, cuando se tiene un arreglo $Mn^{+3}-O- Mn^{+3}$ o $Mn^{+4}-O- Mn^{+4}$ y el carácter magnético es determinado de acuerdo a las reglas Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA). Cuando el ángulo de enlace del arreglo es de 180° , el emparejamiento se da de forma antiferromagnética, mientras que si es de 90° se dará de forma ferromagnética. (Gibin et al., 2020).

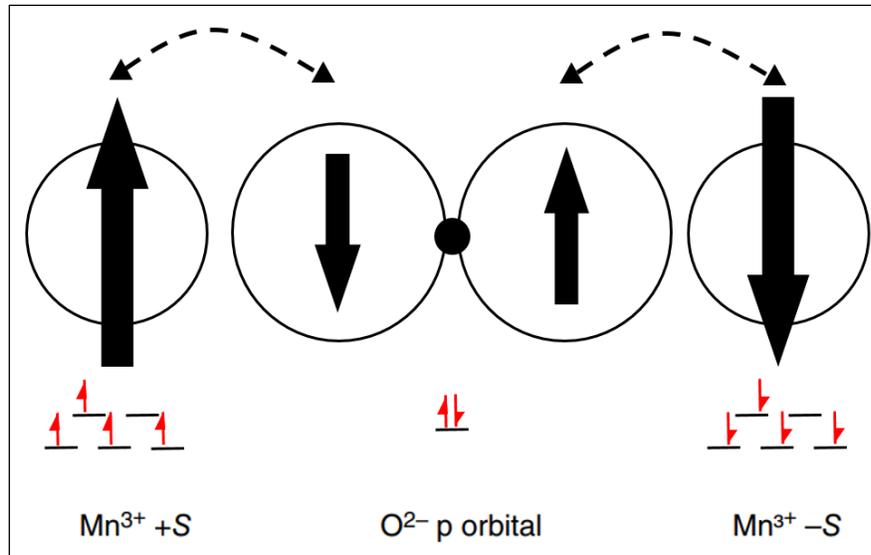


Figura 2.10 Representación gráfica de la interacción de súper intercambio (SI).

2.3.4 Propiedades y aplicaciones

Debido al reciente interés mostrado por la comunidad científica en las manganitas, se han estudiado numerosas composiciones, métodos de síntesis, formas, dopajes y demás variables que afectan las propiedades resultantes del material. Esto genera que las propiedades de las manganitas sean muy diversas y en algunas ocasiones tengan un rango de trabajo muy estrecho, un ejemplo de lo mencionado anteriormente sucede con las propiedades magnéticas, donde las manganitas pueden comportarse como materiales antiferromagnéticos (AF) cuando no están dopados, sin embargo, pueden adquirir un carácter paramagnético o ferromagnético dependiendo de su composición, y temperatura a la que se encuentre.

Del mismo modo, las propiedades eléctricas están relacionadas con la composición química, arreglo cristalino y temperatura del material. Esto provoca que, a diferencia de las manganitas sin dopar, algunas manganitas puedan adoptar un comportamiento de semiconductor o de “mediometal”, término utilizado cuando la conductividad eléctrica de un material es muy elevada pero depende de la alineación de los espines de los electrones de los átomos que lo conforman. Por otro lado, sus propiedades mecánicas y térmicas son muy similares al resto de los materiales cerámicos, presentando una elevada dureza y resistencia al desgaste, al igual que una temperatura de fusión de aproximadamente 1900°C, en la mayoría de los casos.

Por otro lado, se ha concluido que el campo tecnológico es el más prometedor para la aplicación de manganitas, principalmente su uso como sensores, imanes, catalizadores y cátodos en celdas de combustible (Lira Hernández et al., 2011). Adicionalmente, recientes estudios han identificado un posible campo de aplicación nuevo en los dispositivos de almacenamiento de energía, transistores y dispositivos espintrónicos (Li et al., 2016).

2.4 Compósitos

Los materiales compósitos se pueden entender como un sistema de materiales constituido por la mezcla de dos o más macro o microconstituyentes diferentes que son insolubles entre sí y que están delimitados por una interfase. Sin embargo, algunos autores encuentran más práctico considerar únicamente aquellos en los que los distintos constituyentes pueden ser identificados a simple vista, o dicho de otro modo, aquellos que poseen macroconstituyentes distintos.

Muchos de los compósitos únicamente están compuestos de dos materiales distintos, llevando el nombre de matriz o reforzante dependiendo de la función que cumplan. Aquel material que embeba o contenga al refuerzo llevará el nombre de matriz o fase continua. Por otro lado, el reforzante o fase dispersa es el material que se le añade a la matriz y normalmente se encuentra completamente cubierto de ella.

La matriz tiene como funciones principales la de distribuir los esfuerzos a los que es sometido el material, brindarle estabilidad dimensional y química, mantener al reforzante en su lugar y brindar las propiedades físicas y químicas de partida.

Por su parte, el reforzante se encarga de potenciar una o más propiedades de la matriz para una aplicación determinada. La función de la interfase es la de mantener unidos correctamente ambos materiales, de tal manera que una buena compatibilidad entre la matriz y el reforzante es de vital importancia.

2.4.1 Clasificación

Los materiales compósitos se pueden clasificar con base en la naturaleza de la matriz. De tal manera, existen materiales compósitos con matriz polimérica (PMC), metálica (MMC) y cerámica (CMC). Otra forma de clasificarlos es de acuerdo al tipo de reforzante, algunos ejemplos son:

- Reforzados con partículas: Existen compósitos reforzados con partículas grandes y los endurecidos por dispersión. Estos últimos se caracterizan porque las partículas son de dimensiones menores, cercanas al rango comprendido entre 0.01 y 0-1 μm .
- Reforzados con fibras: Se clasifican en compósitos reforzados con fibras continuas y discontinuas, estos últimos a su vez pueden ser categorizados por la orientación de las fibras.
- Estructurales: Se clasifican a su vez en compósitos laminares y paneles sándwich.
- Nanocompósitos: Son aquellos compósitos que poseen dimensiones menores a 100 nm.

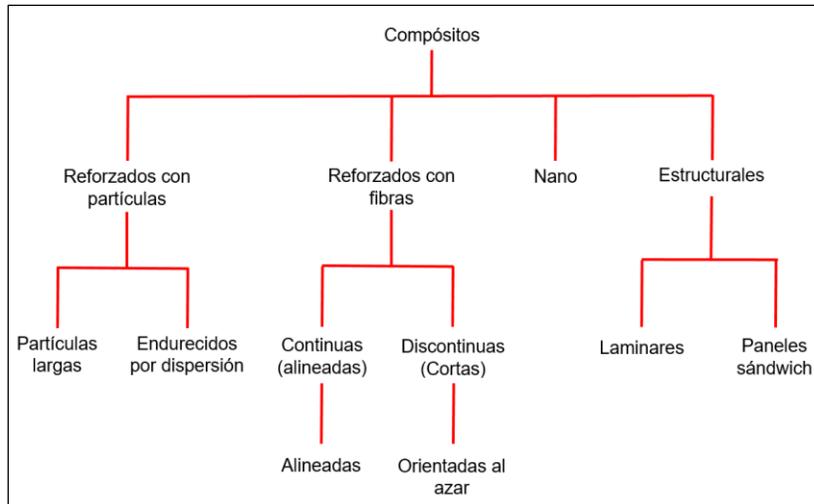


Figura 2.11 Clasificación de los materiales compósitos de acuerdo al tipo de reforzante empleado (Callister, 1995).

2.4.2 Métodos de procesamiento

Compósitos de matriz polimérica (PMC's)

- Procesos de molde abierto: Esta familia de procesos se caracterizan aplicar los precursores en forma de capas directamente sobre un molde hasta alcanzar el espesor deseado. De forma general siguen los siguientes pasos: Se limpia el molde, se aplica un recubrimiento de gel en el molde, se aplican las capas de fibra y resina, se cura y finalmente se desmolda la pieza. (Callister, 1995). Algunos procesos de molde abierto son:
 - Aplicado manual: Las capas de fibra y resina se aplican de forma manual con un rodillo, *figura 2.12*. Este proceso tiene la ventaja de que fibras aplicadas pueden ser orientadas.

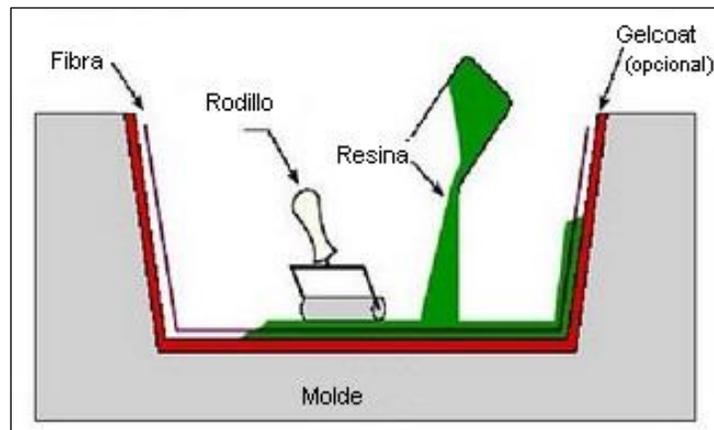


Figura 2.12 Representación gráfica de la técnica de aplicado manual (Yang et al., 2018).

- Aplicado por aspersión: La variación más importante con respecto al aplicado manual es que las fibras y la resina se ponen con ayuda de una pistola aspersora, *figura 2.13*, y su mayor desventaja es que las fibras no pueden ser orientadas.

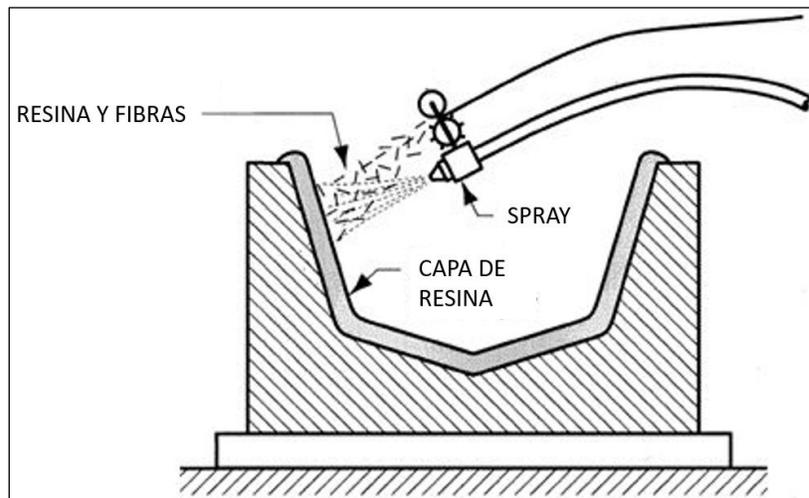


Figura 2.13 Representación gráfica de la técnica de aspersión (LlucMartil, 2022).

- Aplicación automatizada con cinta: Este método consiste en utilizar una máquina que coloca cintas preimpregnadas sobre la superficie del molde, *figura 2.14*.

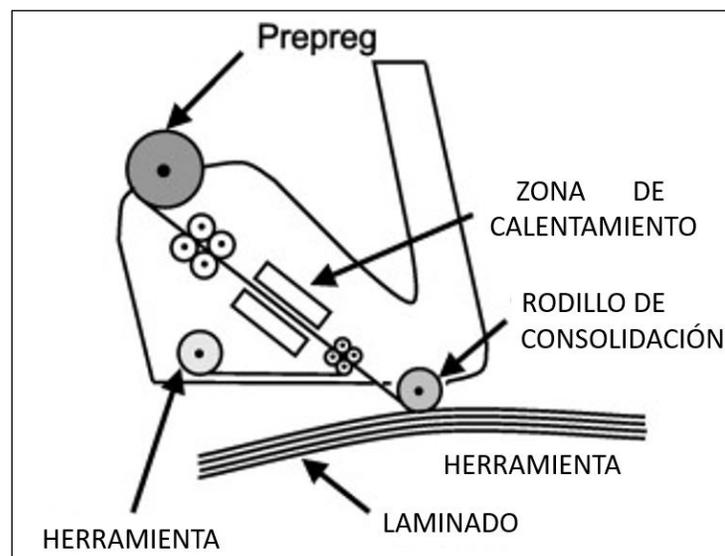


Figura 2.14 Representación gráfica de la técnica de aplicación automatizada con cinta (Lukaszewicz et al., 2012).

- Procesos de molde cerrado: Este conjunto de procesos requieren moldes capaces de abrir y cerrarse de forma repetida.
 - Moldeo por compresión: Es un moldeo que consiste en introducir los materiales precursores dentro del interior de un molde para después cerrarlo y aplicarle presión, enseguida se calienta para curar la pieza y finalmente se desmolda, *figura 2.15*.

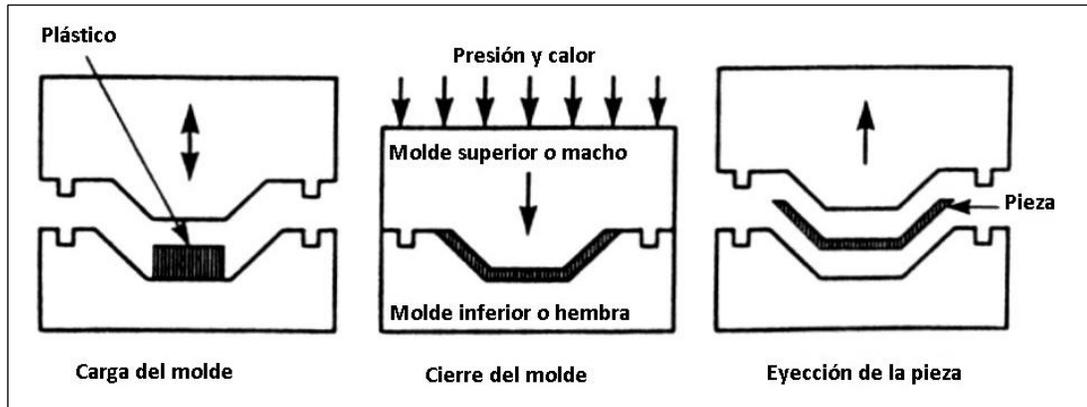


Figura 2.15 Representación gráfica de la técnica de moldeo por compresión (Mariano, 2011).

- Moldeo por transferencia: El proceso estándar comienza depositando resina con reforzante en forma de fibras cortas dentro de una cámara para después accionar un pistón y hacerlo pasar por una o más cavidades hacia el molde. Después se calienta para curar la pieza y terminar desmoldándola, *figura 2.16*.

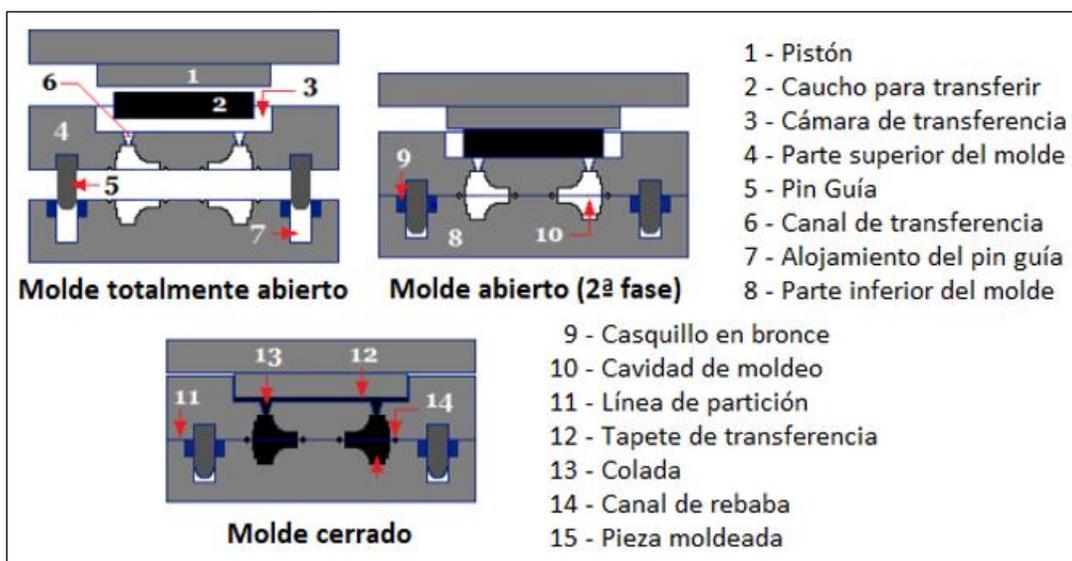


Figura 2.16 Representación gráfica de la técnica de moldeo por transferencia (Caetano, s.f.).

- Moldeo por inyección: Es un método que consiste en calentar una resina con fibras cortas para hacerla pasar a través de un husillo y depositarla en un molde, que puede ser calentado para curarla o no, (dependiendo del tipo de resina empleada), y finalmente la pieza es desmoldada, *figura 2.17*.

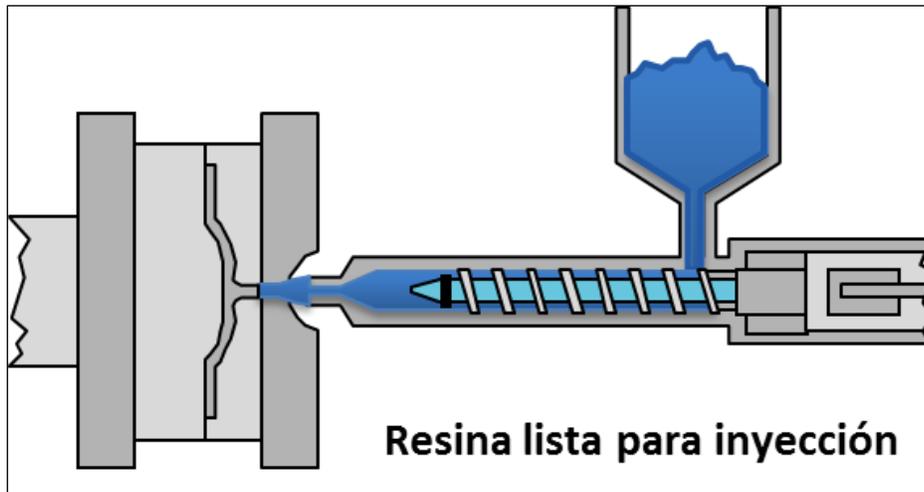


Figura 2.17 Representación gráfica de la técnica de moldeo por inyección (Reynoso, 2018).

- Otros métodos muy utilizados son: bobinado de filamentos, pultrusión, vaciado centrífugo y laminado continuo (Groover, 2007).

Compósitos de matriz metálica (MMC's)

- Síntesis en estado sólido:
 - El método más utilizado es la metalurgia de polvos. El método consiste en hacer una mezcla de las partículas de los metales que conformarán el material, posteriormente se realiza un prensado para obtener un compacto en verde con la forma de la pieza. Finalmente se desgasifica la pieza y se sinteriza, *figura 2.18*.
- Síntesis en estado líquido:
 - Infiltración: Esta técnica consiste en utilizar una matriz porosa para posteriormente hacer fluir un metal, a través de los intersticios, en estado líquido utilizando vacío en un pistón y así llenar los huecos que posee la matriz, *figura 2.19* (Manu et al., 2016).

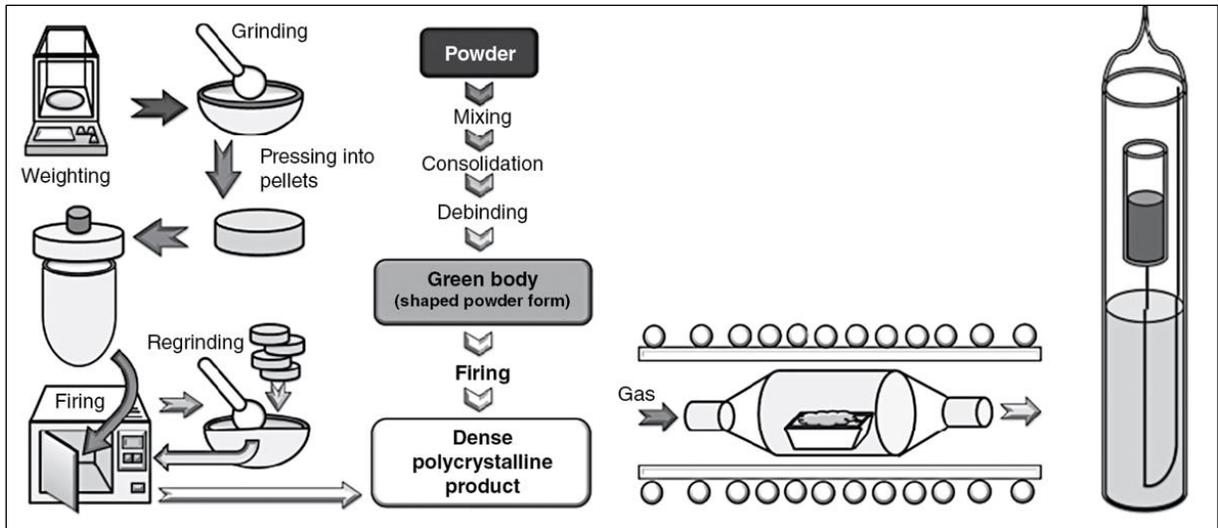


Figura 2.18 Representación gráfica del proceso de síntesis en estado sólido (Ptáček, 2016).

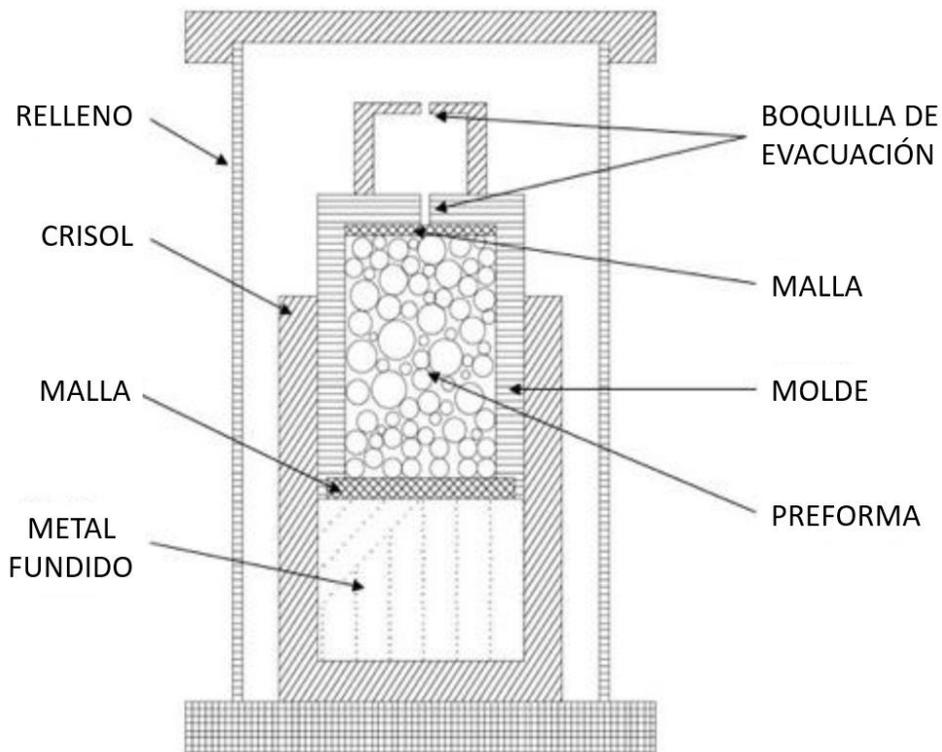


Figura 2.19 Representación gráfica del procesamiento por infiltración (S-de-la-Muela et al., 2020).

- Deposición por spray: Es un proceso que consiste en atomizar metal fundido sobre un sustrato al mismo tiempo que se incorporan partículas del material reforzante, figura 2.20 (Edil da Costa et al., 2000).

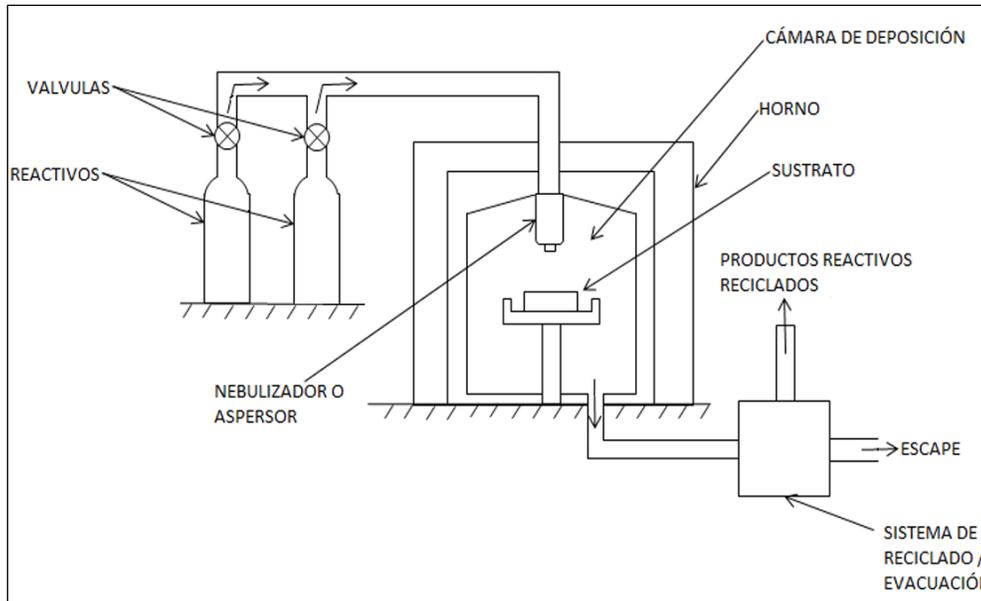


Figura 2.20 Representación gráfica del procesamiento de deposición por spray (Ruíz Aguirre & Cano, 2012).

- Reofusión: Este método consiste en adicionar partículas sólidas discontinuas en un horno con metal líquido que se encuentra en agitación constante, *figura 2.21* (Singh et al., 2020).

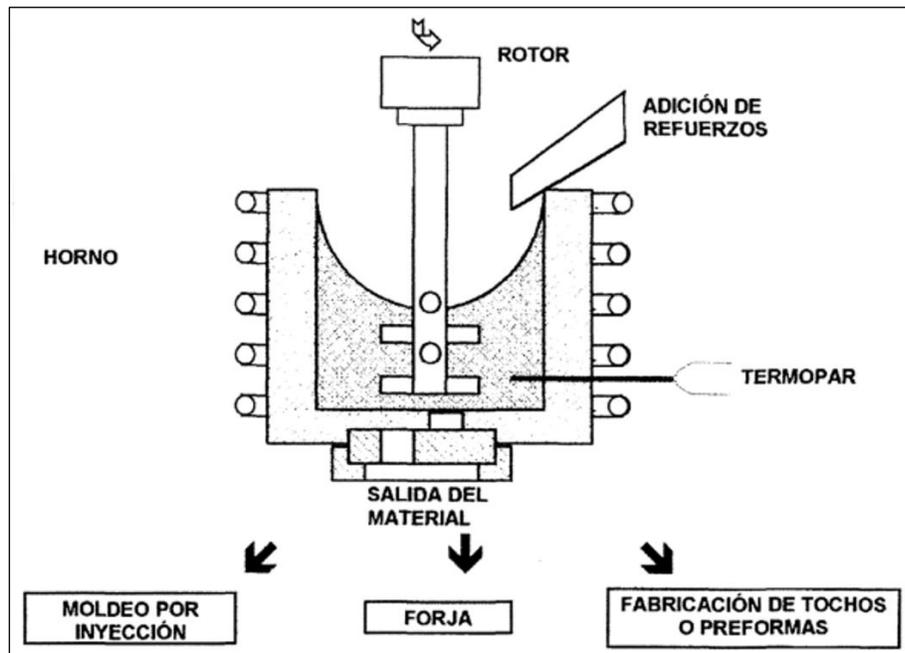


Figura 2.21 Representación gráfica del procesamiento por reofusión (Edil da Costa et al., 2000).

Compósitos de matriz cerámica (CMC's)

Los procesos de producción utilizados para la elaboración de compósitos de matriz cerámica pueden ser clasificados en técnicas convencionales y técnicas novedosas.

- Técnicas convencionales: Se refiere a aquellas técnicas que han sido utilizadas durante muchas décadas y en su mayoría involucran procesos de sinterización, se clasifican en función de la temperatura a la cual se implementan, destacando:
 - Sinterización en frío: Es una técnica de sinterizado que emplea un solvente para reducir la temperatura de sinterizado al rango comprendido entre 25 y 300°C, mientras se aplica una presión axial constante, *figura 2.22* (Maria et al., 2017).
 - Prensado en caliente. Es un proceso mediante el cual la sinterización y la presión aplicada a la mezcla de polvos se realiza de forma simultánea, *figura 2.23* (Hu et al., 2014).
 - Sinterización reactiva: A diferencia de las demás técnicas de sinterización, esta familia de procesos consiste en calentar de forma localizada diferentes partes del material en lugar de toda la pieza.

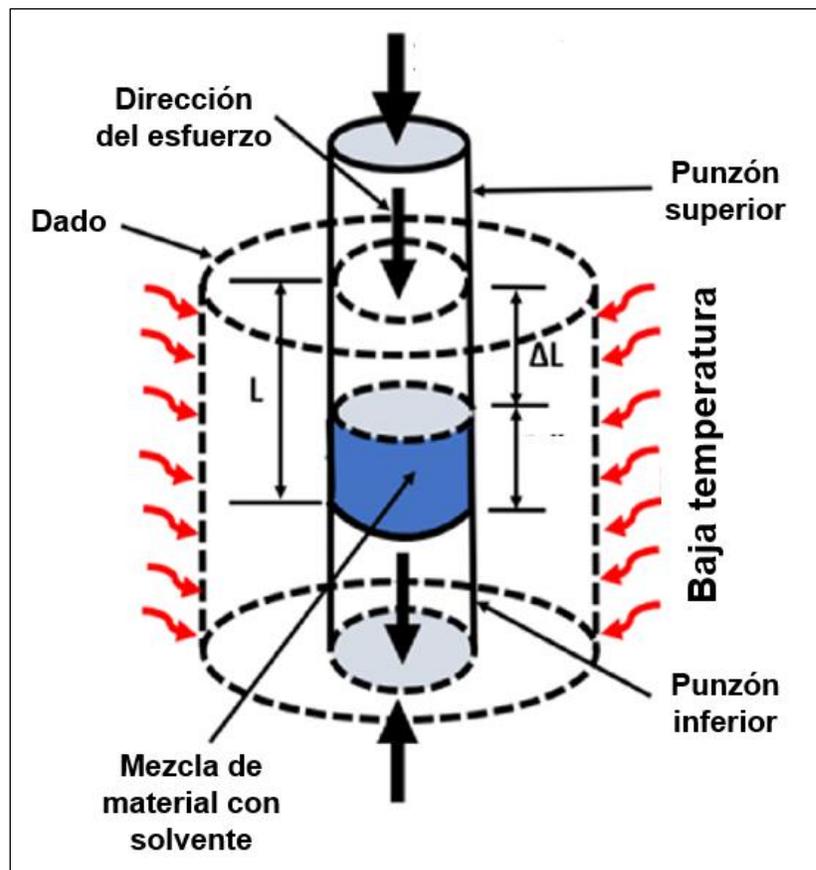


Figura 2.22 Representación gráfica del sinterizado en frío (Suleiman et al., 2022).

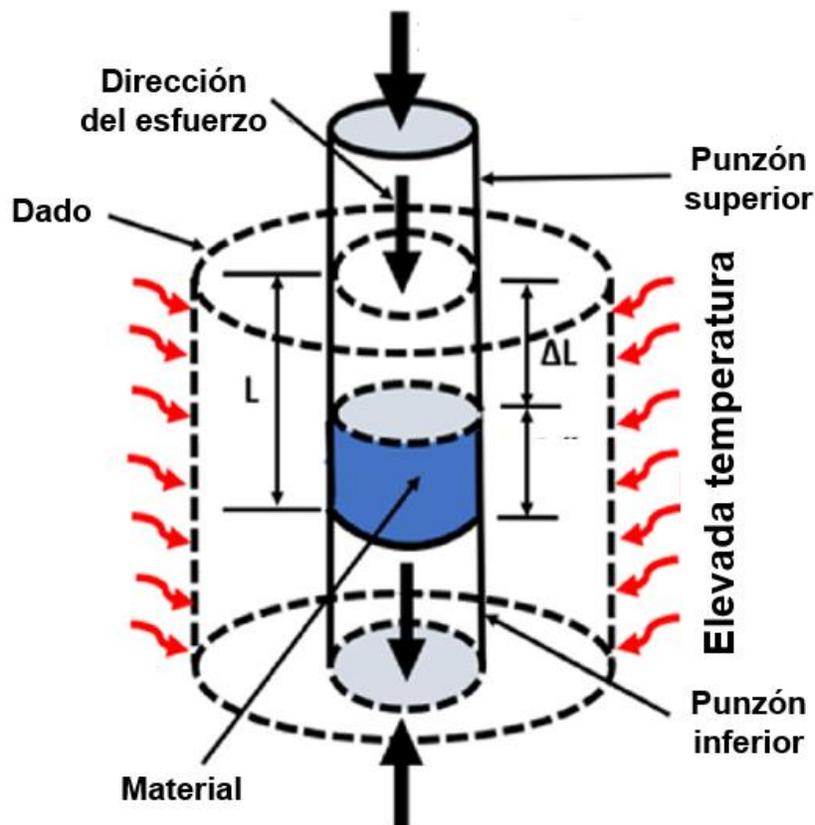


Figura 2.23 Representación gráfica del prensado en caliente (Suleiman et al., 2022).

- Nuevas técnicas:
 - Infiltración: Es una familia de procesos que consiste en colocar un reforzante fundido en una cámara para posteriormente ser infiltrado en una preforma con ayuda de un pistón o con vacío (Heidenreich, 2008).
 - Síntesis por combustión: Es una técnica de sinterizado que no requiere de una fuente de energía externa para conseguir elevadas temperaturas sino que se obtiene por reacciones exotérmicas (Subrahmanyam & Vijayakumar, 1992).

2.5 Efecto magnetorresistivo (EMR)

La magnetorresistencia (MR) es una propiedad eléctrica de los materiales que consiste en una variación de la resistividad eléctrica de un material como consecuencia de la aplicación de un campo magnético externo, depende de la intensidad y la dirección relativa del campo magnético con el flujo eléctrico (Hongbo et al., 2013).

2.5.1 Clasificación de la MR

Si bien todos los tipos de magnetorresistencia poseen un comportamiento similar, se fundamentan en fenómenos distintos y suceden en condiciones distintas. Entre los tipos de magnetorresistencia más comunes se encuentran:

- Magnetorresistencia Ordinaria (OMR)

Se lleva a cabo en materiales no magnéticos, su intensidad puede ser pequeña o grande dependiendo de la intensidad del campo magnético aplicado. De igual manera, se caracteriza por un mayor aumento en la resistividad en dirección transversal comparada a la obtenida de forma paralela al campo aplicado (Nickel, 1995).

- Magnetorresistencia anisotrópica (AMR)

Es observable en aleaciones y metales ferromagnéticos y se caracteriza por ser un efecto anisotrópico, donde al aplicar un campo magnético la resistividad del material en dirección paralela aumenta, mientras que en dirección transversal disminuye (Zhao et al., 2013).

- Magnetorresistencia Gigante (GMR)

Se observa en materiales conformados por multicapas nanométricas intercaladas de materiales ferromagnéticos y no ferromagnéticos. La magnetorresistencia gigante puede ser entendida con el Modelo de Mott. Se han observado cambios en la resistencia del material en rangos cercanos entre el 10 y 50% (Tsymbal, 2001).

- Magnetorresistencia Colosal (CMR)

La CMR es un tipo de magnetorresistencia que fue descubierto en las manganitas de tierras raras dopadas con cationes divalentes y se caracteriza por tener una reducción cercana al 100% en la resistividad eléctrica (Rao, 1998).

2.5.2 Cuantificación de la MR

En diversos estudios la magnetorresistencia se ha evaluado empleando el método Kelvin para determinar la resistividad del material al mismo tiempo que se le aplica un campo magnético paralelo al flujo de corriente empleando una bobina de Helmholtz (Zapata Farfan, 2015). Una vez evaluada la resistividad antes y después de aplicar el campo externo se emplea la ecuación 2.8:

$$MR(\%) = \frac{\rho(H) - \rho_0}{\rho_0} (100\%) \quad (\text{ec. 2.8})$$

Donde:

- MR (%) es la magnetorresistencia expresada en porcentaje.
- $\rho(H)$ es la resistividad del material cuando se aplica un campo magnético externo.
- ρ_0 es la resistividad del material sin la influencia de un campo magnético.

Cuando la temperatura a la que se desea realizar el ensayo es diferente a la temperatura ambiente es necesario implementar un sistema de control de temperatura, volviendo el procedimiento más costoso.

2.6 Métodos de síntesis de manganitas

La síntesis de materiales se refiere a la obtención de un producto nuevo a partir de dos o más reactivos que actúan como precursores. Por otro lado, el método de síntesis se puede entender como la ruta seguida para la obtención del material resultante. Adicionalmente, el método de síntesis tiene un impacto considerable en las propiedades físicas y químicas del producto.

2.6.1 Métodos físicos

Los métodos de síntesis físicos se caracterizan por llevarse a cabo a través de fenómenos de difusión, colisiones y nucleación por parte de los materiales precursores.

- Reacción en estado sólido

Es un método de síntesis que consiste en mezclar los materiales sólidos precursores, para después someterlos a elevadas temperaturas y así permitir reacciones de estado sólido y difusión entre ambos sólidos. Condiciones externas adicionales como la atmósfera y la presión son variables que se deben tomar en cuenta al igual que las propiedades químicas y morfológicas de los precursores, *figura 2.24* (Cho et al., 2017).

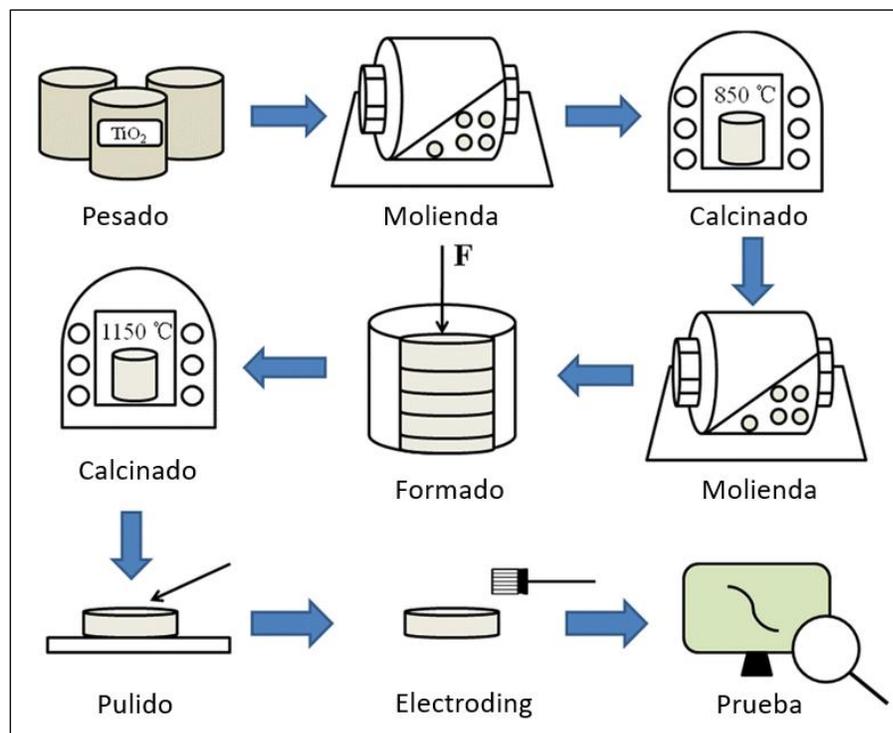


Figura 2.24 Representación gráfica de la síntesis en estado sólido (Wang et al, 2019).

- Mecanosíntesis

Es un método que consiste en inducir una reacción química a través del uso de energía mecánica, generando procesos de difusión atómica ultrarrápida en estado sólido y dando como resultado un nuevo material. El proceso inicia añadiendo los reactivos en forma de polvo dentro de un contenedor, después se agregan balines cuyo número, dimensiones, composición química y relación (masa o volumen) con respecto a los materiales precursores son determinados por la reacción que se llevará a cabo. Posteriormente, el contenedor es sometido a un movimiento de agitación constante durante un tiempo determinado. Esta técnica permite la obtención de fases metaestables, es decir, que no se encuentran en equilibrio termodinámico, *figura 2.25*.

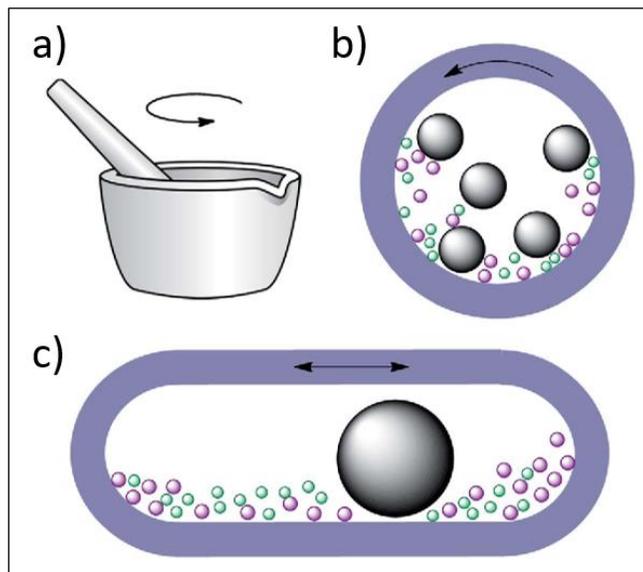


Figura 2.25 Representación gráfica de la mecano-síntesis (Leonardi et al., 2018).

- Deposición física en fase vapor (PVD)

Es un método de síntesis que tiene como objetivo depositar una capa de material sobre la superficie de un sustrato. El proceso comienza vaporizando el material que se quiere depositar para posteriormente llevarlo a una cámara de vacío y transportarlo hasta el sustrato. Enseguida comienza la nucleación y el posterior crecimiento de la capa del material, *figura 2.26*.

- Pulverización catódica por radiofrecuencia (RF Sputtering)

Es un tipo de PVD que consiste en ionizar positivamente los átomos de un gas, a través de una fuente de corriente alterna, que se encuentra dentro del reactor para después hacerlos colisionar sobre el material objetivo, consiguiendo vaporizarlos y expulsarlos en dirección a un sustrato en donde se formará el producto final, *figura 2.27* (Moshfegh, 2004).

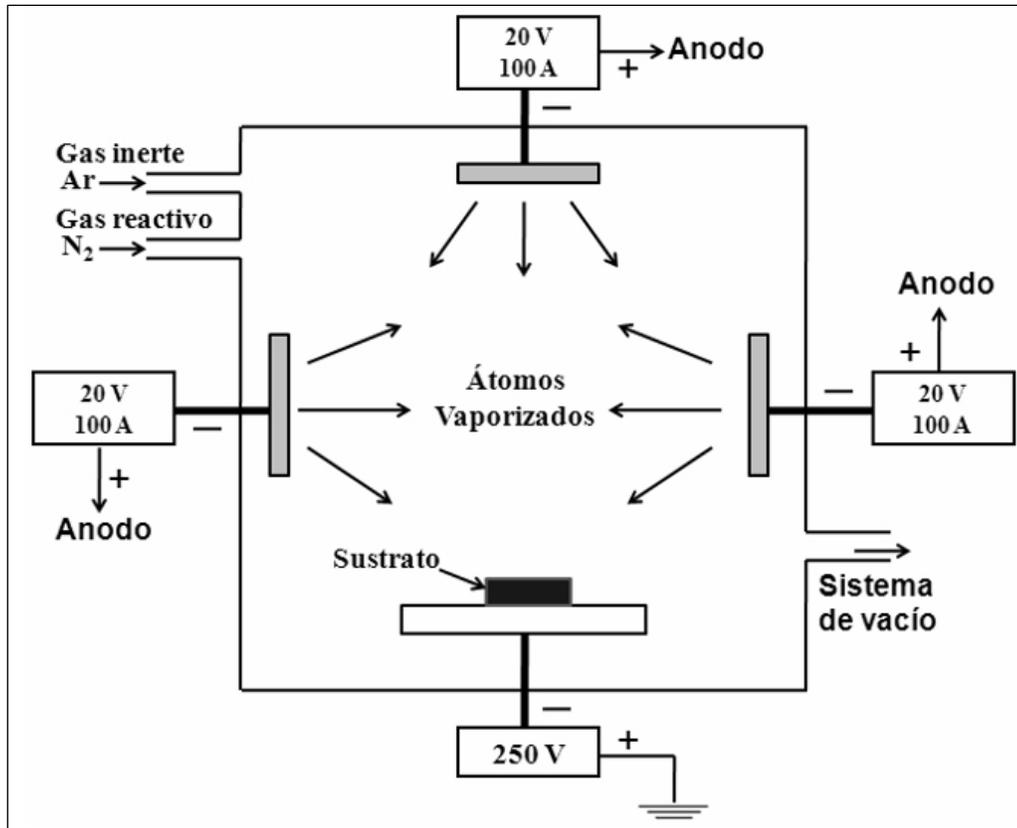


Figura 2.26 Representación gráfica del proceso de PVD (Montes de Oca et al., 2009).

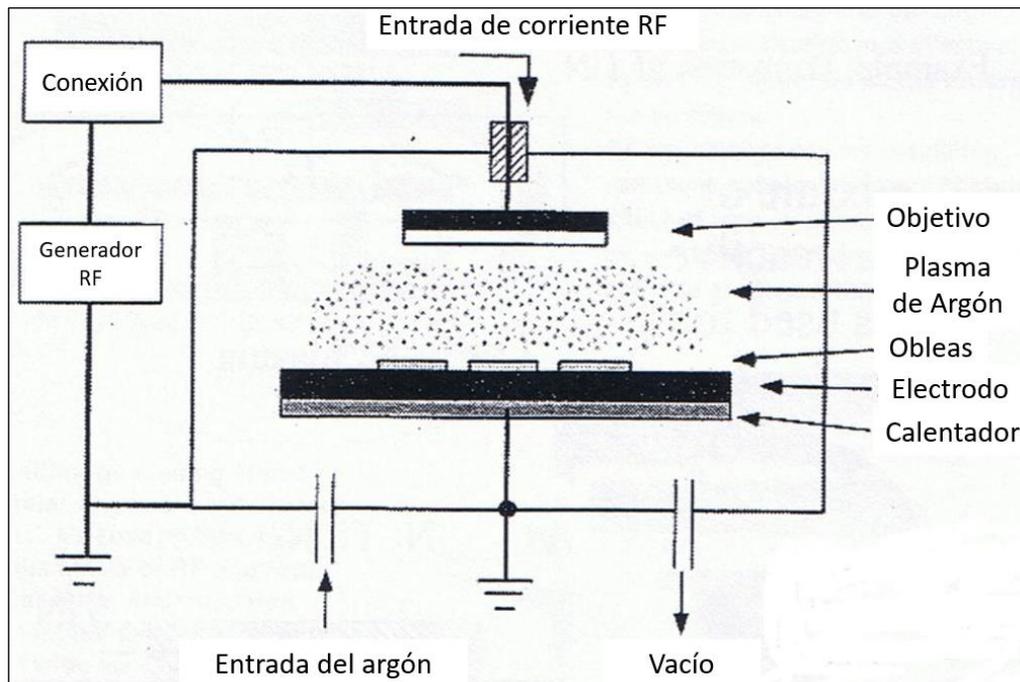


Figura 2.27 Representación gráfica del proceso de RF Sputtering (Kiani, 2013).

2.6.2 Métodos químicos

La síntesis por métodos químicos consiste en la obtención de materiales a partir de reacciones químicas que suceden entre los reactivos.

- Sol-gel

Es un método que se basa en la obtención de un material sólido a partir de una solución con precursores metálicos. La primera etapa consiste en formar la solución. En la siguiente etapa, por medio de reacciones de hidrólisis y condensación parcial de los reactivos se obtiene un coloide. Posteriormente, se policondensan esas moléculas para obtener un gel. Finalmente, se calienta para evaporar el solvente, favorecer el reordenamiento de la estructura y la cristalización, obteniendo así un xerogel y posteriormente un material cristalino denso, *figura 2.28* (Esposito, 2019).

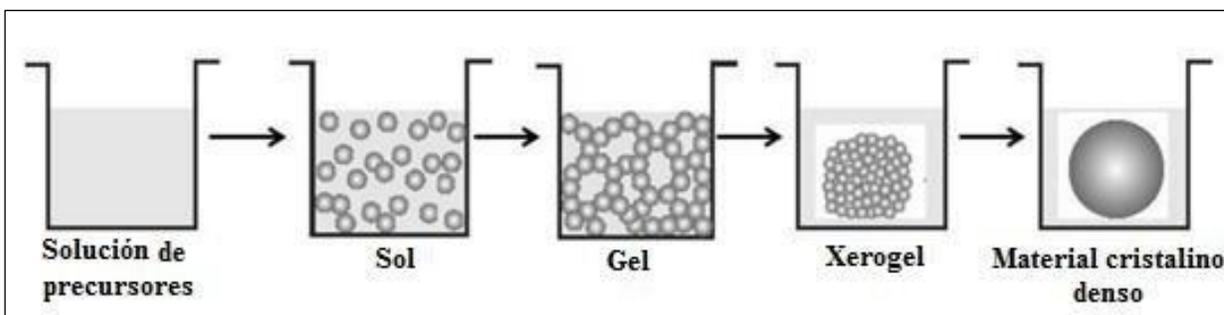


Figura 2.28 Representación gráfica del método sol-gel (Rosas Juárez, 2018).

- Poliol

Es un método que de forma general se basa en crear una suspensión con una sustancia inorgánica sólida y un poliol. Una vez que se ha dispersado adecuadamente, se eleva la temperatura del medio y se agita de forma constante para propiciar la precipitación de una sustancia nueva más estable en esas condiciones, (Cruz Ortiz, 2019).

- Deposición química en fase vapor (CVD)

Es un método que se fundamenta en la reacción de un conjunto de vapores químicos dentro de un reactor, donde suceden reacciones homogéneas y heterogéneas, para obtener un sólido. El material obtenido se deposita sobre un sustrato. Dentro de los diferentes tipos de CVD se encuentran la pirólisis, reducción, oxidación, formación de compuestos y dismutación, *figura 2.29* (Ojeda et al., 1988).

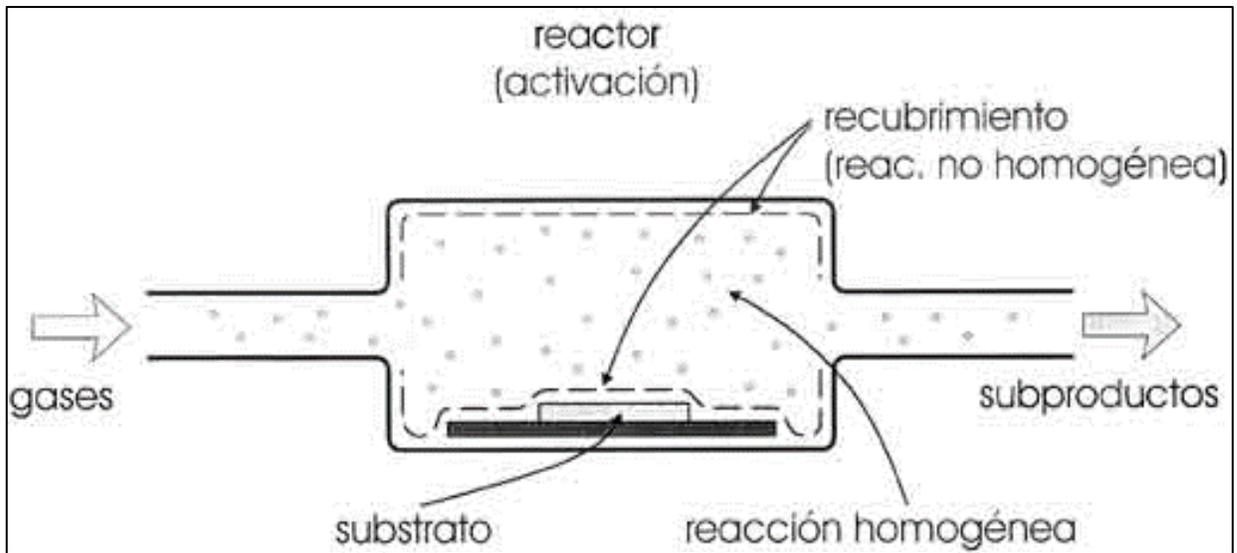


Figura 2.29 Representación gráfica del proceso de CVD (Gómez-Aleixandre et al., 2011).

- Hidrotermal

Este método de síntesis consiste en crear una mezcla de complejos metálicos y agua para posteriormente calentarla y someterla a una presión superior a la presión atmosférica con ayuda de un autoclave. Esto crea las condiciones necesarias para que sucedan reacciones heterogéneas entre especies poco solubles que en condiciones ambientales normales no son posibles, *figura 2.30* (Chamé Fernández, 2013).

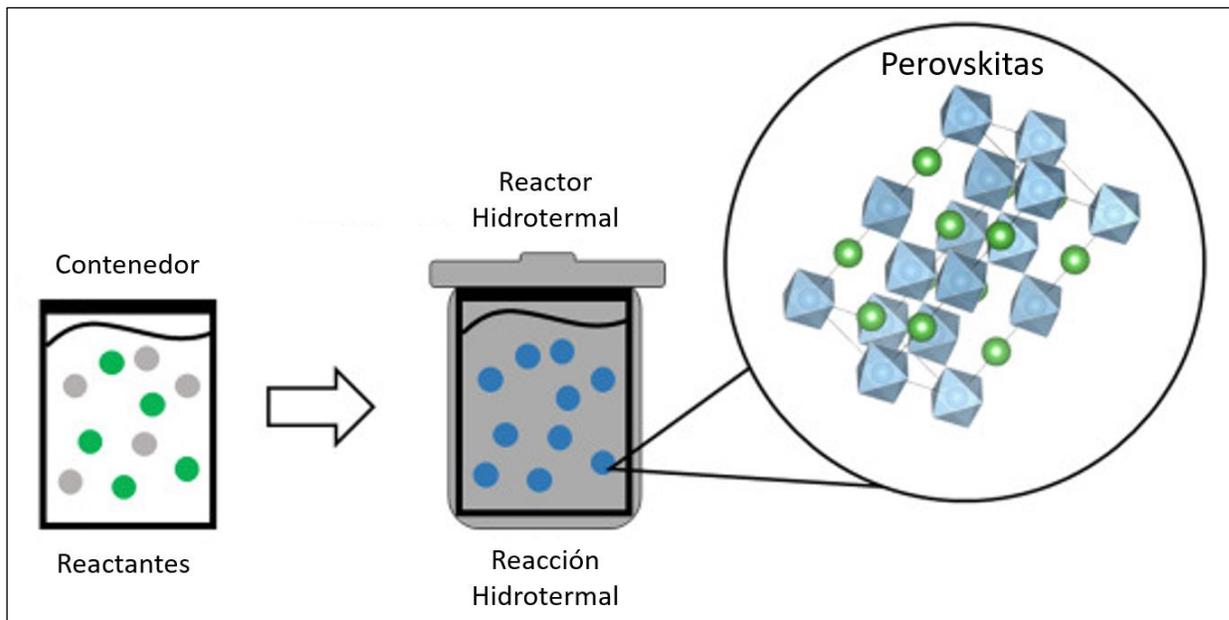


Figura 2.30 Representación gráfica del método de síntesis hidrotermal (Singh & Hussain, 2023).

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.

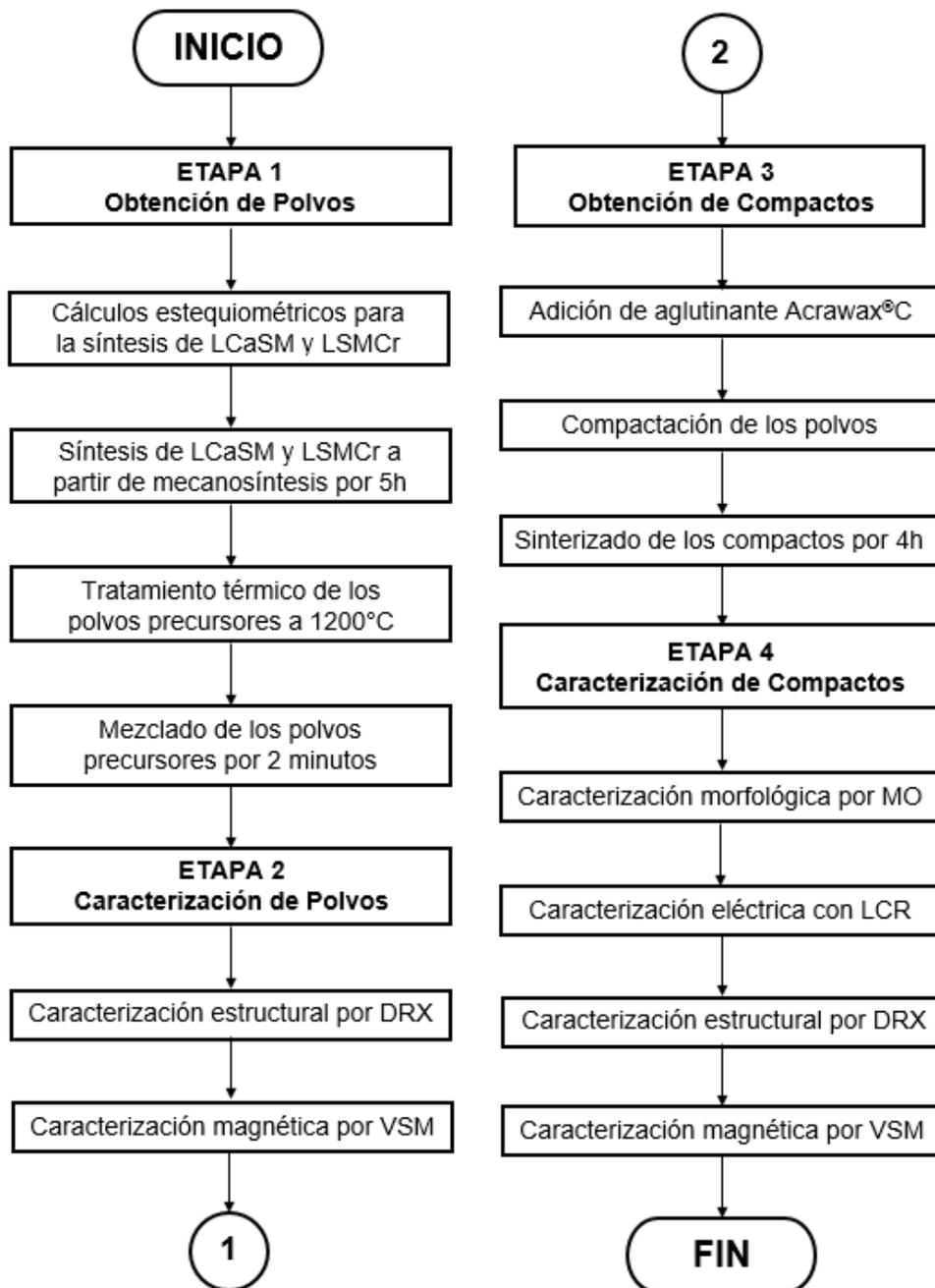


Figura 3.1 Diagrama de flujo experimental.

3.1 Diseño experimental

En la *figura 3.1*, se presenta un diagrama de flujo que describe las distintas etapas que conformaron la fase experimental, así como las actividades realizadas dentro de las mismas.

3.2 Materiales

En la *tabla 3.1* y la *figura 3.2* 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.

Los óxidos de lantano (III), estroncio (II), calcio (II), manganeso (III) y cromo (III) empleados para la síntesis de las manganitas poseían una pureza del 99.9% debido a la importancia de obtener una elevada exactitud en los resultados.

Tabla 3.1 Materiales de partida.

Reactivos	Pureza	Marca
La_2O_3	99.9%	Sigma Aldrich
SrO	99.9%	Sigma Aldrich
CaO	99.9%	Sigma Aldrich
Mn_2O_3	99.9%	Sigma Aldrich
Cr_2O_3	99.9%	Sigma Aldrich



Figura 3.2 Materiales de partida.

3.3 Instrumentos

En esta sección se describirán los equipos empleados para llevar a cabo la fase experimental. Adicionalmente, se dará una breve descripción de los mismos y de sus condiciones de trabajo. Finalmente, se incluirá una macrofoto de dichos instrumentos.

3.3.1 Balanza analítica

Se utilizó una balanza analítica modelo OHAUS® EXPLORER E11140, *figura 3.3*, para pesar los reactivos utilizados en la síntesis de los materiales. Esta balanza tiene un rango de temperatura de trabajo óptimo de 10°C - 40°C, una capacidad máxima de 110g y una tolerancia en el valor calculado de 0.1 mg.



Figura 3.3 Macrofoto de una balanza analítica OHAUS® EXPLORER E11140.

3.3.2 Molino de alta energía

Se empleó un molino de alta energía SPEX SamplePrep 8000D Mixer/Mill®, *figura 3.4*, para la síntesis de las manganitas precursoras y el mezclado de las mismas. Este molino de laboratorio tiene una capacidad de 0.2-10 gramos, trabaja a una velocidad de 1060 ciclos por minuto y es capaz de pulverizar muestras de materiales quebradizos, mezclar polvos y promover la aleación mecánica, a través de la agitación de un vial que contiene balines junto al material muestra. El movimiento que describe consiste en transiciones hacia atrás y adelante combinadas con desplazamientos horizontales cortos.



Figura 3.4 Macrofoto de un molino de alta energía SPEX SamplePrep 8000D Mixer/Mill®.

3.3.3 Horno tubular

Se utilizó un horno tubular Barnstead® Thermolyne F21135, *figura 3.5*, para aplicar un tratamiento térmico a las manganitas precursoras con el objetivo de obtener una solución sólida a partir de la fase metaestable conseguida en la mecano-síntesis. Este modelo requiere 120 V, 11.25 A y 1250 W para funcionar adecuadamente. Adicionalmente, posee un control de temperatura automático con un rango que va desde 100°C hasta 1200°C. Además, permite la configuración de una rampa de calentamiento seguida de una temperatura de trabajo.



Figura 3.5 Macrofoto de un horno tubular Barnstead Thermolyne® F21135.

3.3.4 Prensa Hidráulica

Se empleó una prensa hidráulica ENERPAC® IPE-5005, *figura 3.6*, con un bastidor en forma de H que es capaz de aplicar una carga máxima de 25 toneladas, para realizar

los compactos en verde a partir de las manganitas en forma de polvo. Este modelo viene acompañado de un manómetro GF-20P.



Figura 3.6 Macrofoto de una prensa hidráulica ENERPAC® IPE-5005.

3.3.5 Difractómetro de rayos X Brucker D8 Advance

Se utilizó un difractómetro de rayos X Brucker® D8 Advance, *figura 3.7*, para analizar los polvos de las manganitas precursoras y las mezclas con el fin de hacer una caracterización física estructural. Este modelo es capaz de analizar muestras en forma de polvo, láminas, películas delgadas o fibras en condiciones ambientales y no ambientales. El equipo funciona haciendo incidir un haz de electrones sobre una barra metálica con el propósito de conseguir la emisión de una longitud de onda específica para hacerla incidir en diferentes ángulos sobre la muestra. En el desarrollo de este trabajo de tesis, este equipo fue de gran relevancia, puesto que se empleó para determinar la estructura cristalina de los polvos y compactos sinterizados.



Figura 3.7 Macrofoto de un difractómetro de rayos X Bruker® D8 Advance.

3.3.6 Magnetómetro de muestra vibrante

Se empleó un magnetómetro de muestra vibrante MicroSense® EV7, *figura 3.8*, para evaluar el comportamiento magnético de las manganitas precursoras sintetizadas y de los compósitos posteriormente elaborados antes y después del tratamiento térmico de sinterizado. Este equipo es capaz de trabajar en un rango de temperatura de 4.2 K a 1050 K y puede aplicar campos de hasta 21.5 kOe, del mismo modo, permite analizar muestras líquidas, sólidas y en forma de películas delgadas.



Figura 3.8 Macrofoto del magnetómetro de muestra vibrante MicroSense® EV7.

3.3.7 Medidor de impedancia, capacitancia y resistencia (LCR)

Por medio de un LCR marca Hioki® modelo 3532-50, *figura 3.9*, se realizó la caracterización eléctrica y dieléctrica de los compósitos sinterizados a 1200°C. Este equipo tiene la capacidad de realizar la medición de 14 diferentes parámetros entre los que se encuentran $|Z|$, θ , R_p , R_s , C_p y C_s en valores de frecuencia de 42 Hz a 5MHz. Además, posee un rango de medición de la resistencia, capacitancia y θ de 10m Ω a 200M Ω , 0.32pF a 370mF y -180° a 180°, respectivamente.



Figura 3.9 Macrofoto del LCR Hioki® 3532-50.

3.3.8 Mili-óhmetro

Se empleó un mili-óhmetro marca GW Instek® modelo GOM-802, *figura 3.10*, para realizar las mediciones de la conductividad eléctrica con respecto a la temperatura. Es un equipo que está diseñado para realizar mediciones en laboratorios y demás ambientes de prueba. Además, posee una precisión de hasta 0.05% en los valores medidos a través de sus cuatros terminales.



Figura 3.10 Macrofoto del miliohmetro GW Instek® GOM-802.

3.3.9 Analizador de composición química elemental

Se empleó un analizador elemental marca Keyence® modelo EA-300, *figura 3.11*, acoplado al microscopio Keyence® VHX-7000N, para la identificación elemental de las pastillas sinterizadas. El equipo utiliza un láser de 355 nm con un área superficial de 10 micrómetros y por medio de un sensor CMOS puede detectar un rango de longitudes de onda que van desde 185 hasta 960 nanómetros.



Figura 3.11 Macrofoto del analizador elemental Keyence® EA-300.

3.3.10 Microscopio Óptico

Se utilizó un microscopio óptico marca Keyence® modelo VHX-7000N, *figura 3.12*, para realizar la caracterización morfológica superficial de los compactos sinterizados. Este equipo es capaz de realizar mediciones en 2D y 3D, así como la como la textura, presencia de contaminantes y tamaño de grano, además cuenta con un zoom automático que va desde los 20x hasta los 6000x aumentos. Por otro lado, permite una gran variedad de modos de vista, incluyendo imágenes de campo brillante, campo oscuro, luz polarizada y DIC.



Figura 3.12 Macrofoto del microscopio digital Keyence® VHX-7000N.

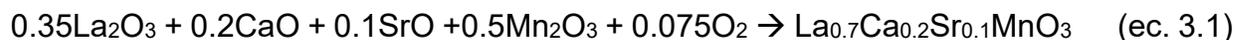
3.4 Ensayos

En esta sección se abordarán los aspectos que refieren a los cálculos y ensayos realizados en la fase experimental de síntesis y caracterización de los materiales obtenidos.

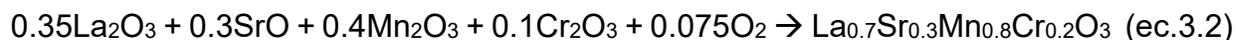
3.4.1. Cálculos estequiométricos

Esta sección tiene la intención de presentar los cálculos que se efectuaron para sintetizar las manganitas LCaSM y LSMCr. Primeramente, se establecieron y balancearon las reacciones químicas que se llevaron a cabo durante la mecano-síntesis, considerando los reactivos previamente mencionados, las cuales se presentan a continuación:

Para la obtención de LCaSM



Para la obtención de LSMCr



Consecuentemente, se calculó el peso molecular de LCaSM y LSMCr. Finalmente, con ayuda de la tabla 3.2 y los cálculos realizados posteriormente, se determinó la cantidad requerida de cada reactivo para obtener 5 gramos de cada manganita precursora.

REACTIVOS	PESO MOLECULAR (gmol^{-1})
La₂O₃	138.91
SrO	103.61
CaO	56.068
Mn₂O₃	157.846
Cr₂O₃	151.962

Tabla 3.2 Pesos moleculares de los reactivos.

Cálculos estequiométricos de LCaSM

La₂O₃

$$5g \text{ LCaSM} \cdot \frac{1 \text{ mol LCaSM}}{216.9226 \text{ g LCaSM}} \cdot \frac{0.35 \text{ mol La}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol LCaSM}} \cdot \frac{325.79 \text{ g La}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol La}_2\text{O}_3} = 2.6282 \text{ g} \quad (\text{ec. 3.3})$$

CaO

$$5g \text{ LCaSM} \cdot \frac{1 \text{ mol LCaSM}}{216.9226 \text{ g LCaSM}} \cdot \frac{0.2 \text{ mol CaO}}{1 \text{ mol LCaSM}} \cdot \frac{56.068 \text{ g CaO}}{1 \text{ mol La}_2\text{O}_3} = 0.2584 \text{ g} \quad (\text{ec. 3.4})$$

SrO

$$5g \text{ LCaSM} \cdot \frac{1 \text{ mol LCaSM}}{216.9226 \text{ g LCaSM}} \cdot \frac{0.1 \text{ mol SrO}}{1 \text{ mol LCaSM}} \cdot \frac{103.61 \text{ g SrO}}{1 \text{ mol SrO}} = 0.2388 \text{ g} \cdot 1.22 = 0.2913 \text{ g} \quad (\text{ec. 3.5})$$

Mn₂O₃

$$5g \text{ LCaSM} \cdot \frac{1 \text{ mol LCaSM}}{216.9226 \text{ g LCaSM}} \cdot \frac{0.5 \text{ mol Mn}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol LCaSM}} \cdot \frac{157.846 \text{ g Mn}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Mn}_2\text{O}_3} = 1.8191 \text{ g} \quad (\text{ec. 3.6})$$

O₂

$$5g \text{ LCaSM} \cdot \frac{1 \text{ mol LCaSM}}{216.9226 \text{ g LCaSM}} \cdot \frac{0.075 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol LCaSM}} \cdot \frac{32 \text{ g O}_2}{1 \text{ mol O}_2} = 0.0553 \text{ g} \quad (\text{ec. 3.7})$$

Cálculos estequiométricos de LSMCr

La₂O₃

$$5g \text{ LSMCr} \cdot \frac{1 \text{ mol LSMCr}}{225.8426 \text{ g LSMCr}} \cdot \frac{0.35 \text{ mol La}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol LSMCr}} \cdot \frac{325.79 \text{ g La}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol La}_2\text{O}_3} = 2.5244 \text{ g} \quad (\text{ec. 3.8})$$

SrO

$$5g \text{ LSMCr} \cdot \frac{1 \text{ mol LSMCr}}{225.8426 \text{ g LSMCr}} \cdot \frac{0.3 \text{ mol SrO}}{1 \text{ mol LSMCr}} \cdot \frac{103.61 \text{ g SrO}}{1 \text{ mol SrO}} = 0.6881 \text{ g} \cdot 1.22 = 0.8395 \text{ g} \quad (\text{ec. 3.9})$$

Mn₂O₃

$$5g \text{ LSMCr} \cdot \frac{1 \text{ mol LSMCr}}{225.8426 \text{ g LSMCr}} \cdot \frac{0.4 \text{ mol Mn}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol LSMCr}} \cdot \frac{157.846 \text{ g Mn}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Mn}_2\text{O}_3} = 1.3978 \text{ g} \quad (\text{ec. 3.10})$$

Cr₂O₃

$$5g \text{ LSMC} \cdot \frac{1 \text{ mol LSMCr}}{225.8426 \text{ g LSMCr}} \cdot \frac{0.1 \text{ mol Cr}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol LSMCr}} \cdot \frac{151.962 \text{ g Cr}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Cr}_2\text{O}_3} = 0.3364 \text{ g} \quad (\text{ec. 3.11})$$

O₂

$$5g \text{ LSMC} \cdot \frac{1 \text{ mol LSMCr}}{225.8426 \text{ g LSMCr}} \cdot \frac{0.075 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol LSMCr}} \cdot \frac{31.98 \text{ g O}_2}{1 \text{ mol O}_2} = 0.0531 \text{ g} \quad (\text{ec. 3.12})$$

Tabla 3.3 Cantidad de reactivo requerido para sintetizar los precursores.

Peso de precursores (g)						
	La ₂ O ₃	CaO	SrO	Mn ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Total
LCaSM	2.6282 g	0.2584 g	0.2913 g	1.8191 g	-	4.997 g
LSMCr	2.5244g	-	0.8395 g	1.3978 g	0.3364 g	5.0981 g

Se agregó 22% más de SrO para compensar la hidratación o carbonatación que pueda sufrir el compuesto mientras está expuesto a la atmosfera oxidante del ambiente (Sánchez-De Jesús et al., 2014). Además, en la *tabla 3.3* se omite la cantidad de oxígeno que es necesaria adicionar para llevar a cabo la síntesis porque a diferencia de los demás reactivos, el oxígeno se obtiene de la atmosfera en la que se produce la reacción.

3.4.2. Síntesis de las manganitas precursoras LCaSM y LSMCr

Para la síntesis de las manganitas precursoras se empleó el método físico de mecano-síntesis. Primeramente, se pesaron los reactivos en forma de polvo en la cantidad mencionada en la *tabla 3.3* con ayuda de la balanza analítica OHAUS® EXPLORER E11140. Posteriormente, se agregaron 6 balines de dos tamaños diferentes en cada uno de los dos viales de acero inoxidable de 50 cm³, *figura 3.13*, de tal manera que la relación en peso de balines y polvo fuera de 10:1. Una vez realizado eso, se agregaron los reactivos a su contenedor correspondiente. Después de cerrar los viales y colocarlos en el molino de alta energía SPEX SamplePrep 8000D Mixer/Mill®, se aplicaron 3 ciclos de molienda de 90 minutos de trabajo con 30 minutos de descanso, al final se realizó una molienda de 30 minutos para cumplir un total de 5 horas de trabajo. El objetivo de los descansos intermedios fue evitar el calentamiento de los polvos, previniendo que hubiera difusión no deseada. Durante la mecano-síntesis sucedió el fenómeno de aleación mecánica, dando lugar a un conjunto

de fases metaestables. Dichas fases actuaron como producto intermedio para la obtención de las soluciones sólidas deseadas.



Figura 3.13 Vial de acero inoxidable.

Para completar la síntesis de las manganitas precursoras se aplicó un tratamiento térmico utilizando un horno tubular Barnstead Thermolyne F21135. Inicialmente, los polvos se recuperaron de los contenedores para ser colocados en crisoles de alúmina, *figura 3.14*. Posteriormente, se introdujeron en el horno tubular y se realizó el tratamiento térmico a 1200°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min, manteniendo la temperatura final durante 4 horas. Finalmente, los polvos se mantuvieron dentro del horno aún después de acabar las 4 horas para que la rampa de enfriamiento no fuera tan abrupta. El propósito del tratamiento térmico posterior a la mecanosíntesis fue generar una transferencia de masa controlada dentro de las partículas para formar una solución sólida estable a partir de las fases metaestables obtenidas anteriormente.



Figura 3.14 Crisol de alúmina para la obtención de los polvos.

3.4.3. Obtención y caracterización de los compósitos en forma de polvo

Para la obtención de las mezclas también se utilizó el molino de alta energía SPEX SamplePrep 8000D Mixer/Mill®. Sin embargo, a diferencia de la mecanosíntesis se empleó una relación de peso balines:polvo de 60:1 y la duración del ciclo fue de únicamente 2 minutos. Se realizaron 3 mezclas, con relaciones de peso de 75:25, 50:50 y 25:75 de LCaSM y LSMCr, respectivamente.

La caracterización estructural de los polvos se realizó a partir de difracción de rayos X, mientras que la magnética lo fue empleando un magnetómetro de muestra vibrante. Para realizar la identificación de las fases presentes en los polvos se utilizó un difractómetro de rayos X Bruker® D8 Advance. Se realizó un barrido en 2θ desde 20° hasta 80° con un incremento de 1° . De igual manera, se utilizó una radiación de $\text{Cu-}\alpha_1$ con una longitud de onda de 1.5418 \AA para la caracterización de LCaSM, LSMCr y para las mezclas 75:25, 50:50 y 25:75. La caracterización magnética, se realizó mediante magnetometría de muestra vibrante en un magnetómetro MicroSense® EV7, donde se determinó el comportamiento magnético de los polvos sintetizados.

3.4.4. Obtención y caracterización de compósitos en forma de compacto

La obtención de los compactos de las manganitas precursoras y las mezclas comenzó con la adición de 1%wt de aglutinante Acrawax® C, con el propósito de elevar la resistencia en verde de los compactos. Posteriormente, empleando una prensa hidráulica ENERPAC IPE-5005 y un manómetro GF-20P, se aplicaron 12 toneladas de carga durante 15 minutos para obtener los compactos en verde.

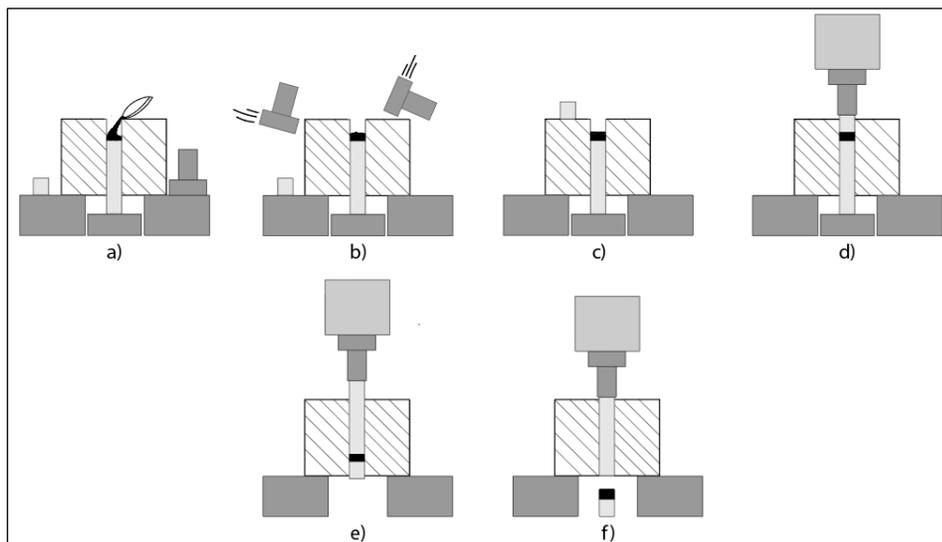


Figura 3.15 Esquema del proceso de compactación.

De acuerdo a la *figura 3.15*, la compactación comenzó con la introducción del polvo en la matriz (a), seguida de la generación de vibraciones en la matriz con el propósito de mejorar el empaquetamiento del polvo (b). Enseguida, se colocó un punzón (c) y se aplicó la carga (d), después de haber pasado 15 minutos (e), se extrajo el compacto en verde (f).

Posteriormente, se realizaron 3 tratamientos térmicos distintos, teniendo como principal diferencia las temperaturas de sinterización correspondientes a 1000, 1100 y 1200°C, *figura 3.16*. Se modificó la primera rampa de calentamiento de T2 y T3 con respecto a T1 con la intención de reducir el retardo térmico en la pieza, reduciendo los defectos provocados por los esfuerzos térmicos que son consecuencia de una variación en la dilatación térmica en el material. Por otro lado, la etapa de calentamiento a 500°C con una duración de 30 minutos se realizó con el propósito de eliminar apropiadamente el aglutinante añadido.

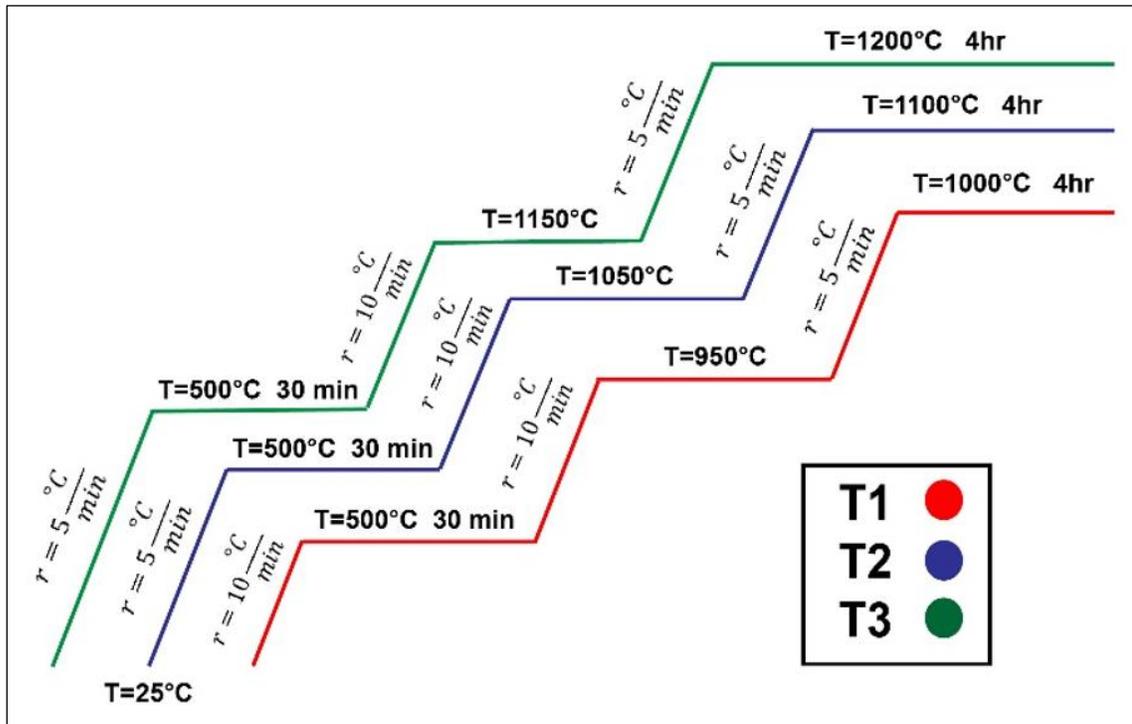


Figura 3.16 Esquema del proceso de sinterización.

Normalmente, el proceso de sinterización se lleva a cabo al 75% de la temperatura de fusión de un material. En este caso, las manganitas de lantano poseen una temperatura de fusión alrededor de 1900°C (Danjela et al., 2000), siendo 1425°C la temperatura de sinterización ideal. Sin embargo, al querer generar una difusión más lenta y controlada, así como reducir los costos de procesamiento, se seleccionaron temperaturas inferiores.

Por su parte, para la caracterización estructural y magnética de los compactos se emplearon las técnicas de difracción de rayos X y magnetometría de muestra vibrante, respectivamente. Para llevar a cabo esto, se emplearon los mismos equipos y condiciones de trabajo empleados para la caracterización de los polvos. Con esto se

buscó conocer la influencia de la sinterización sobre la estructura cristalina y su impacto en las propiedades magnéticas.

La caracterización dieléctrica de los compactos se realizó empleando un LCR marca Hioki® modelo 3532-50 a temperatura ambiente, en un rango de frecuencia de 42Hz a 5MHz, obteniendo valores de impedancia Z (ohm), pérdidas dieléctricas δ (deg), capacitancia C (F) y resistividad ρ (ohm). Con el propósito de realizar una medición más precisa se procedió a lijar la superficie de las pastillas con la intención de eliminar los defectos superficiales para después limpiar y pintar las caras axiales de los compactos con pintura de plata, todo esto después de realizar las mediciones de las dimensiones de la pieza con ayuda de un micrómetro digital. Posteriormente, con ayuda de una prensa se pusieron en contacto las caras de la pastilla con un par de electrodos que enseguida serían conectados al equipo para realizar las mediciones correspondientes, *figura 3.17*. Las mediciones de las pruebas dieléctricas se realizaron únicamente en pastillas sinterizadas a 1200°C, debido a que eran las únicas que poseían la resistencia mecánica suficiente para ser manipuladas. Además, para corroborar que los valores obtenidos fueran representativos, se realizaron 4 mediciones en direcciones distintas y finalmente se obtuvo un promedio de dichos valores.

Por otro lado, las pruebas de conductividad con respecto a la temperatura se realizaron en el horno tubular Barnstead® Thermolyne F21135 en un rango comprendido entre 25°C y 250°C (298 K a 523 K) con una rampa de calentamiento de 5°C/min. Las mediciones de resistividad fueron obtenidas con un miliohmetro GW Instek® GOM-802 con la ayuda de un sistema de sujeción de pastilla conformado por una prensa, dos electrodos y sus terminales, encargadas de transferir la información al equipo. La preparación de la muestra, al igual que en la etapa anterior, consistió en el lijado, pulido y pintado de las pastillas. Por otro lado, es importante mencionar que la temperatura máxima alcanzada en el experimento fue determinada por el material de las terminales, ya que el cobre tiende a oxidarse rápidamente a temperaturas ligeramente superiores a 250°C.

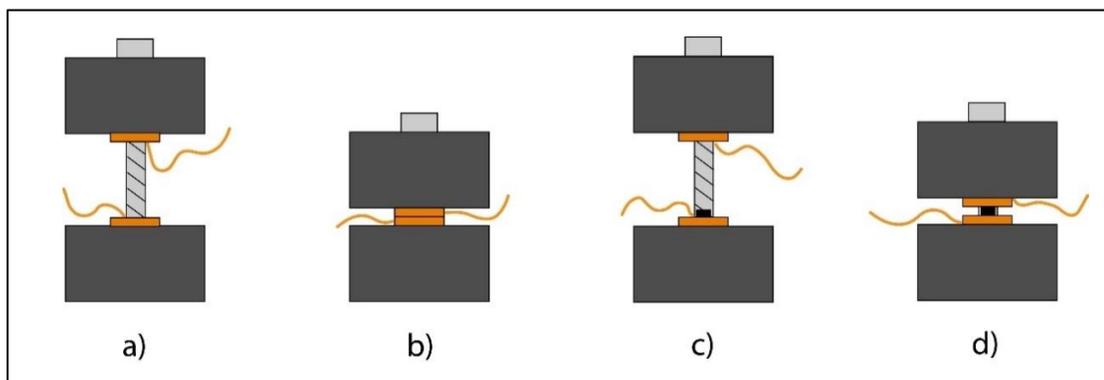


Figura 3.17 Esquema del proceso de montaje para realizar las pruebas dieléctricas.

Consecuentemente se realizó la caracterización magnetorresistiva, donde, se empleó el magnetómetro de muestra vibrante MicroSense EV7 aplicando campos magnéticos de 500 Oe, 1 kOe, 3 kOe, 5 kOe, 8 kOe, 12kOe, 15kOe, 16 kOe y 17 kOe, al mismo tiempo que el LCR Hioki modelo 3532-50 realizaba las mediciones en un rango de frecuencia de 42 Hz a 5 MHz para obtener los valores de resistencia de la pastilla, todo esto a temperatura ambiente y con el propósito de evaluar la variación de la resistividad del material cuando es sometido a diferentes campos magnéticos externos. Para llevar a cabo el experimento fue necesario emplear un sistema de sujeción que permitiera colocar las caras axiales de la pastilla en dirección paralela al campo aplicado, *figura 3.18*, al mismo tiempo que se evaluaba la resistencia con un barrido de frecuencias, para esto la pastilla tuvo que ser previamente lijada, limpiada y pintada con pintura de plata.

Posteriormente, para realizar la caracterización morfológica se empleó el microscopio digital Keyence® modelo VHX-7000N, *figura 3.19*. Se realizaron micrografías con aumentos que van desde 20x hasta 6000x, empleando iluminación de ángulo ajustable, coaxial y polarizada, sobre compactos sinterizados a 1100°C que no fueron sometidos a otros ensayos o preparaciones que involucraran el fenómeno de difusión en aras de evitar la contaminación de la muestra. Si bien, es recomendable lijar las muestras con el fin de eliminar los defectos superficiales y nivelar la pastilla para mejorar la calidad de la micrografía, se tomó la decisión de no hacerlo debido a que las muestras serían posteriormente sometidas a un análisis de composición elemental.



Figura 3.18 Montaje para realizar las pruebas de magnetorresistencia.

Finalmente, se realizó un análisis elemental cualitativo de las pastillas sinterizadas a 1100°C que fueron previamente analizadas en el microscopio digital. Para esto se empleó un analizador elemental Keyence modelo EA-300, *figura 3.20*, que funciona bajo el principio de la espectroscopia de plasma inducido por láser. Se utilizaron los modos de detección de puntos múltiples y de profundidad con la intención de obtener resultados en diferentes puntos de la pastilla, de tal manera que se tuviera una idea de la homogeneidad de la misma.

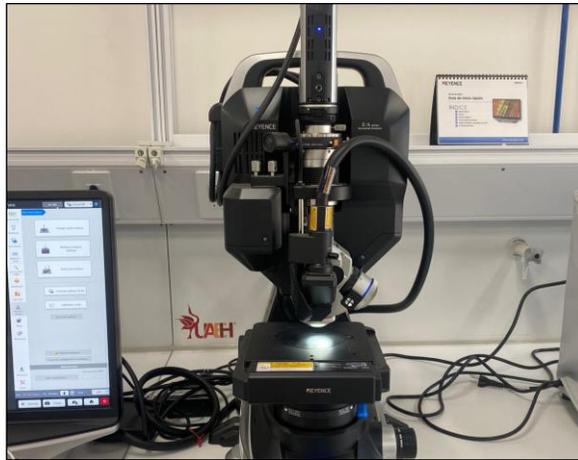


Figura 3.19 Pastilla montada en el microscopio digital Keyence VHX-7000N.



Figura 3.20 Pastilla montada en el analizador elemental Keyence modelo EA-300.

Capítulo IV. Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan, analizan y discuten los resultados obtenidos en el desarrollo experimental de esta tesis, de acuerdo al procedimiento experimental descrito en el capítulo III que se muestra en el diagrama de flujo de la Figura 3.1. Este capítulo se ha organizado en tres apartados, el primero enfocado en la caracterización de los polvos de las manganitas, sintetizados mediante molienda de alta energía y un posterior tratamiento térmico, el segundo centrado en la obtención y caracterización de compósitos a partir de las mezclas en diferentes proporciones de los polvos sintetizados. Y finalmente, en el tercer apartado, los polvos compósitos se sometieron a compactación y sinterización para obtener compactos, los cuales se caracterizaron mediante un análisis elemental, la determinación de su morfología, comportamiento eléctrico, magnético, y por último, su acoplamiento.

4.1 Caracterización de los polvos de las manganitas precursoras

Tal como se presentó en el capítulo III de esta tesis, la primera etapa experimental consistió en la síntesis de las manganitas $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$, usando óxidos metálicos como precursores, empleando molienda de alta energía durante 5 h y un tratamiento térmico posterior a 1200°C durante 4 horas. Se presenta en la *figura 4.1* una macrofoto de los polvos sintetizados, los cuales muestran un color negro, típico de manganitas de lantano (Lanthanum Strontium Manganite Cathode Powder for SOFCs, s.f.), y confirman la formación de un nuevo compuesto, debido a que los polvos precursores presentan colores blanco, verde y negro.



Figura 4.1 Macrofoto de los polvos sintetizados: (a) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ y (b) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$.

Los polvos se caracterizaron mediante DRX para determinar la estructura cristalina y asegurar la completa formación de las manganitas y mediante magnetometría de muestra vibrante para determinar el tipo de interacciones magnéticas presentes en los cerámicos sintetizados. Se describen a continuación los resultados obtenidos.

4.1.1 Estructura cristalina

El análisis mediante DRX permitió determinar la estructura cristalina, se muestran en la *figura 4.2* los difractogramas de los polvos sintetizados a partir de mezclas de óxidos para obtener LCaSM y LSMCr. Tal como se observa, ambas manganitas presentan una estructura cristalina tipo perovskita, sin embargo, mientras que LCaSM presenta un sistema cristalino ortorrómbico (COD 152-1096, *Pbnm*), LSMCr posee uno romboédrico (COD 153-3730, *R3c*), cuyos parámetros de red se muestran en la *tabla 4.1*. Este cambio está directamente relacionado con el contenido de Sr, según lo observado por distintos autores como (Taboada Moreno, 2020), donde un contenido mayor a 0.2 molar de Sr genera una transición de fase cristalina de ortorrómbica a romboédrica, ya que de acuerdo a las reglas de Hume-Rothery las distorsiones generadas en la estructura cristalina, *figura 4.3*, son provocadas por la diferencia de tamaño de los radios iónicos de los iones que actúan como huéspedes y dopantes. En este caso particular, los cationes Cr^{3+} y Ca^{2+} fomentan la contracción en la estructura debido a que poseen un radio iónico menor al de sus respectivos huéspedes La^{3+} y Cr^{3+} , *tabla 4.2*, mientras que el catión Sr^{3+} promueve una dilatación de la misma al sustituir al catión La^{3+} , derivando en las diferencias de los parámetros de red existentes entre ambas manganitas precursoras. De tal forma, se observa que las mayores variaciones radican en los parámetros *c* y γ (γ), donde la diferencia presentada por ambos ángulos pareciera ser atribuida a la presencia de un esfuerzo cortante, mientras que la variación en el parámetro de red “*c*”, es provocada por los fenómenos de dilatación y contracción de la celda, ambos consecuencia del efecto del tamaño relativo de los iones sobre su ordenamiento en la celda unitaria. Adicionalmente, se observó que en la fase ortorrómbica existe una mayor cantidad de picos, pero una menor intensidad relativa con respecto a la fase romboédrica, consecuencia del contenido de Ca y Sr. La distorsión estructural sucedió en distintos ángulos, como en 23° donde los planos (110) y (002) se fusionan para dar lugar al plano (012), aumentando su intensidad relativa. Un fenómeno similar sucedió en 32° , donde los planos (200), (112) y (020) dan paso a (110) y (104). Por otro lado, hay algunos planos que aunque no sufren un desplazamiento aparente, sí experimentan una variación en su intensidad relativa como es el caso del plano (202).

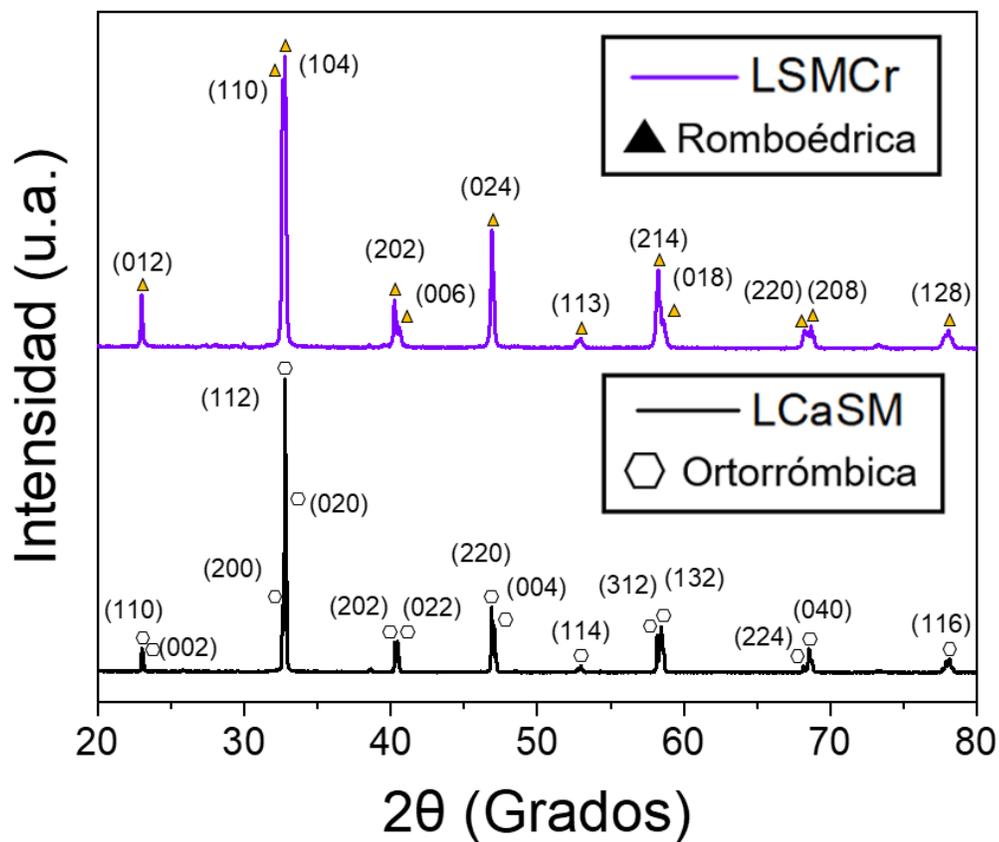


Figura 4.2 Difractogramas de los polvos sintetizados: LCaSM y LSMCr.

Tabla 4.1 Parámetros de red de las manganitas precursoras.

Parámetros de Red						
Parámetros	a	b	c	α	β	γ
COD 152-1096	5.492 Å	5.472 Å	7.734 Å	90°	90°	90°
COD 153-3730	5.4925 Å	5.4925 Å	13.3343 Å	90°	90°	120°

Tabla 4.2 Radios iónicos de los cationes presentes en las manganitas.

Radios iónicos de los cationes					
Catión	La ³⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Mn ³⁺	Cr ³⁺
Radio iónico (Å)	1.16	1.12	1.26	0.83	0.615

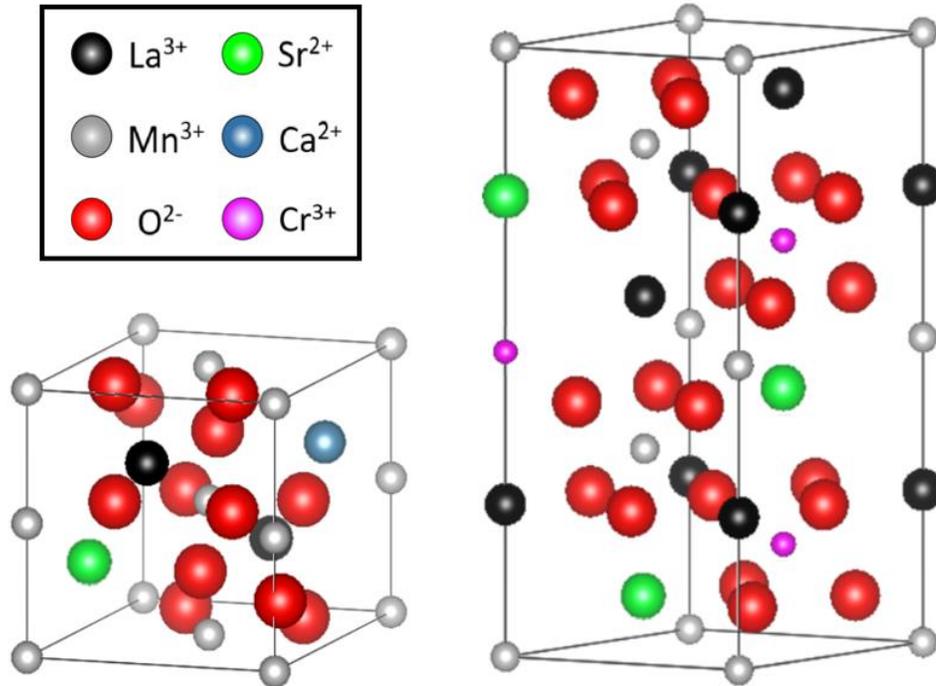


Figura 4.3 Estructura cristalina de LCaSM y LSMCr, obtenidas empleando el software VESTA.

Se concluye del análisis estructural que se sintetizaron exitosamente las manganitas de composición $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$, sin la presencia de fases secundarias, debido a que no se aprecian picos que no se puedan identificar y que no correspondan con los patrones de las fases puras.

4.1.2 Comportamiento magnético

Se analizó el comportamiento magnético de los polvos sintetizados (LCaSM y LSMCr), que serían los componentes para la obtención de los compósitos, mediante magnetometría de muestra vibrante. Los ciclos de histéresis obtenidos se presentan en la *Figura 4.4*, donde se observa un comportamiento para ambas manganitas típicamente presentado por materiales ferromagnéticos, mostrando un ciclo en forma de “s”. El comportamiento ferromagnético suave, que se caracteriza por campos coercitivos muy pequeños, presentado por las muestras es resultado de un conjunto de interacciones magnéticas y estructurales, siendo el DI, el SI y el efecto Jahn-Teller las más influyentes. El DI es consecuencia del dopaje de una manganita de lantano con cationes alcalinotérreos con un número de oxidación 2+ que ocupan la posición del catión La^{3+} , generando una inestabilidad electrónica en el material que es compensada

a través de un cambio de valencia de Mn^{3+} a Mn^{4+} . La interacción de doble intercambio se lleva a cabo cuando cationes Mn^{4+} y Mn^{3+} contiguos separados por un anión O^{2-} poseen la misma alineación en los spines, permitiendo el flujo del electrón itinerante en los suborbitales E_g de ambos cationes. Por otro lado, el SE mayormente genera interacciones antiferromagnéticas a través del solapamiento entre los suborbitales de un catión Mn^{3+} o Mn^{4+} y un anión O^{2-} , dicho solapamiento genera un acople entre los espines del catión y el anión, dando lugar a un singlete. El acoplamiento de los espines obedece a las reglas GKA, las cuales establecen que el tipo de acople obtenido se ve influenciado por el ángulo de enlace entre los iones que conforman la interacción, el grado de llenado de los orbitales y la movilidad constante de electrones en los diferentes orbitales participantes. Por su parte, el efecto Jahn-Teller se refiere a la manifestación en forma de contracción o dilatación que sufren los orbitales de algunas moléculas con el propósito de favorecer su estabilidad. Adicionalmente, de acuerdo a lo observado por autores como (Kallel et al., 2019), el dopaje de Cr en las manganitas con estructura tipo perovskita inhibe la interacción de DI debido a que el catión Cr^{3+} no tiende a adoptar otra valencia tan fácilmente como lo hace el Mn^{3+} .

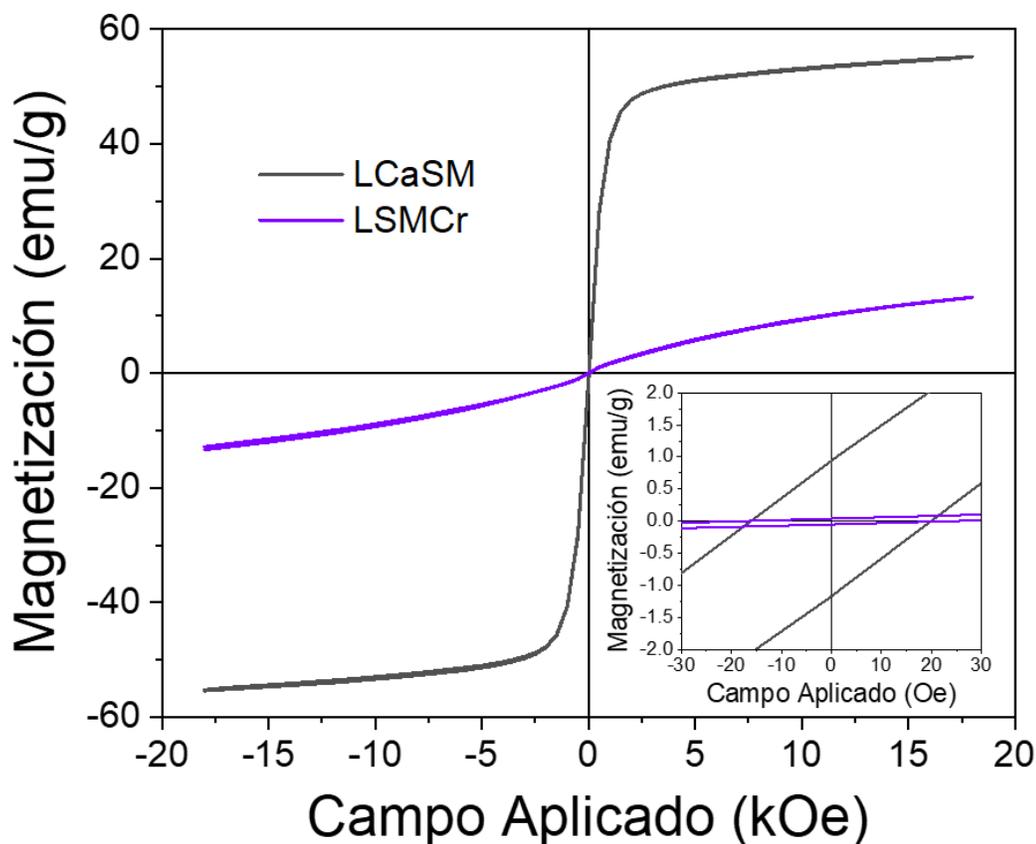


Figura 4.4 Ciclos de histéresis magnéticos de los polvos sintetizados: LCaSM y LSMCr.

A pesar de que ambas muestras presentan el mismo comportamiento magnético (orden ferromagnético), los ciclos de histéresis presentan una diferencia significativa en los valores de magnetización remanente (M_R), magnetización a 18 kOe y campo coercitivo (H_C). Dicha diferencia tiene relación con la temperatura de Curie de ambas muestras, es decir, mientras que la muestra LCaSM tiene una T_C por encima de la temperatura a la que se realizó el ensayo (314K) (Sun et al., 2006), la manganita LSMCr la tiene por debajo de ella (286K) (Kallel et al., 2009). Cuando un material alcanza su T_C , la energía térmica que posee es lo suficientemente grande para afectar el ordenamiento de los momentos magnéticos que se encontraban orientados, pasando de un comportamiento ferromagnético a uno paramagnético. De tal forma que, a esa temperatura la manganita LSMCr estaba sufriendo una transición magnética de orden ferromagnético a paramagnético. Sin embargo, la transición no se llevó a cabo completamente sino que los momentos magnéticos aún estaban alineados parcialmente. Esto se debió a que las transiciones de orden continuas no poseen un calor latente sino que se llevan a cabo de forma gradual en un rango de temperatura determinado. Los valores de H_C , M_R y magnetización a 18 kOe se muestran en la *tabla 4.3*.

Tabla 4.3 Valores de magnetización de las manganitas LCaSM y LSMCr.

	H_C (Oe)	M_R (emu/g)	M 18kOe (emu/g)
LCaSM	18.84	0.939	55.35
LSMCr	24.3	0.041	13.3

De esta forma, se determina que las manganitas LCaSM y LSMCr presentan un comportamiento ferromagnético suave a temperatura ambiente, haciendo énfasis en que la magnitud en la que lo presentan está condicionado por su T_C y por el dopaje realizado en ambas muestras, teniendo en cuenta que no se posee la información suficiente para determinar de forma cuantitativa el efecto del dopaje sobre sus propiedades magnéticas sino únicamente el efecto sinérgico de ambos factores.

4.2 Caracterización de polvos compósitos

Siguiendo el procedimiento experimental planteado en este trabajo de tesis, se obtuvieron compósitos a partir de la mezcla en diferentes proporciones de las manganitas sintetizadas en la etapa anterior: $La_{0.7}Ca_{0.2}Sr_{0.1}MnO_3$ y $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.8}Cr_{0.2}O_3$, particularmente se obtuvieron compósitos con relaciones en peso de 75:25, 50:50 y 25:75 de LCaSM y LSMCr, respectivamente. De igual manera que los

precursores, los compósitos se caracterizaron con la finalidad de conocer su estructura cristalina y sus propiedades magnéticas. En la *figura 4.5* se muestra una macrofoto de los compósitos obtenidos y las manganitas precursoras.



Figura 4.5 Macrofoto de los polvos compósitos, modificando la relación en peso de los componentes LCaSM - LSMCr: (a) 0-100, (b) 75-25, (c) 50-50, (d) 25-75 y (e) 100-0.

4.2.1 Estructura cristalina

En la *Figura 4.6* se presentan los difractogramas de los polvos de los compósitos obtenidos a partir de la mezcla de los polvos sintetizados de las manganitas puras en diferentes proporciones. Tal como se observa, los difractogramas de los compósitos presentaron características intermedias entre las manganitas precursoras, asemejándose más a alguna entre mayor fuera el porcentaje de dicha fase. Las dos características más notorias son las intensidades relativas de algunos picos y el desplazamiento y fusión de otros. Sin embargo, es importante recalcar que en todos los compósitos ambas fases están presentes sin alteración alguna, es decir, al solo haber mezclado los polvos no se encontraron nuevas fases sino que únicamente se observaron diferentes proporciones de las manganitas ya identificadas. Por otro lado, en la *figura 4.7* donde se hace una ampliación de algunos picos, se puede observar más claramente la tendencia del desplazamiento y fusión de algunos picos. Un claro ejemplo se pudo observar en 47° , donde se observó que los planos (220) y (004) se desplazaron hacia ángulos menores y gradualmente fueron dando el paso a la predominancia del plano (024). Dicho desplazamiento es consecuencia de una ligera dilatación en la estructura cristalina provocada por la sustitución de iones Sr^{2+} en sitios La^{3+} . Sin embargo, igualmente se observan desplazamientos a ángulos mayores en algunos planos como consecuencia del dopaje de Cr^{3+} en sitios ocupados por el ion Mn^{3+} , un claro ejemplo es observado alrededor de 58° , donde los planos (312) y (132)

de la manganita que no fue dopada con Cr se desplazaron ligeramente dando lugar a los planos (214) y (018), respectivamente, cuando se alcanzó el dopaje de 0.2 molar de Cromo.

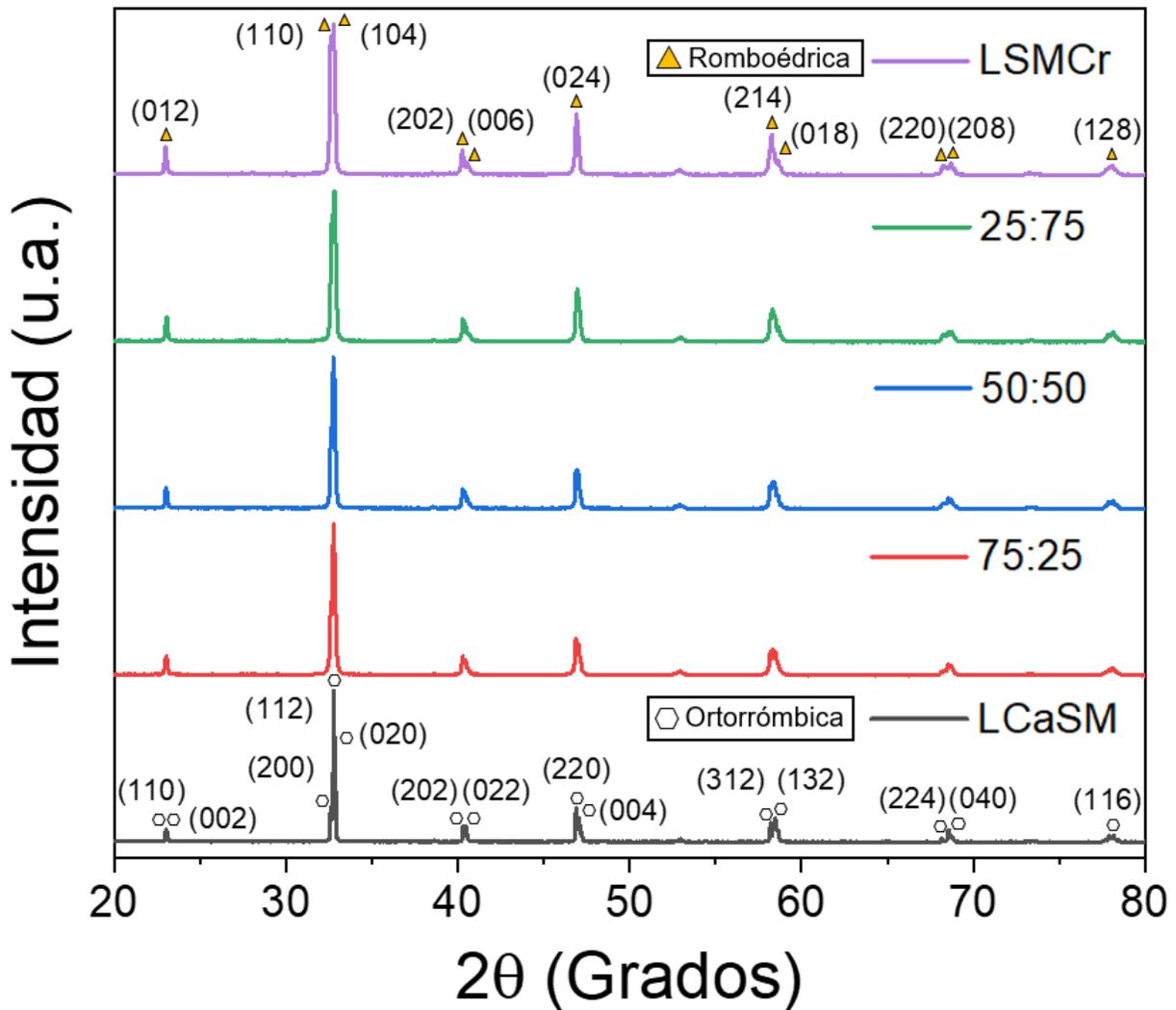


Figura 4.6 Difractogramas de los polvos compósitos, modificando la relación en peso de los componentes LCaSM- LSMCr: (a) 0-100, (b) 75-25, (c) 50-50, (d) 25-75 y (e) 100-0.

Con ayuda del difractograma y de su ampliación fue posible confirmar que la elaboración de los compósitos se llevó a cabo de forma correcta, siendo posible observar el resultado de superposición de ambas fases a medida que se moduló el contenido de ambas manganitas precursoras.

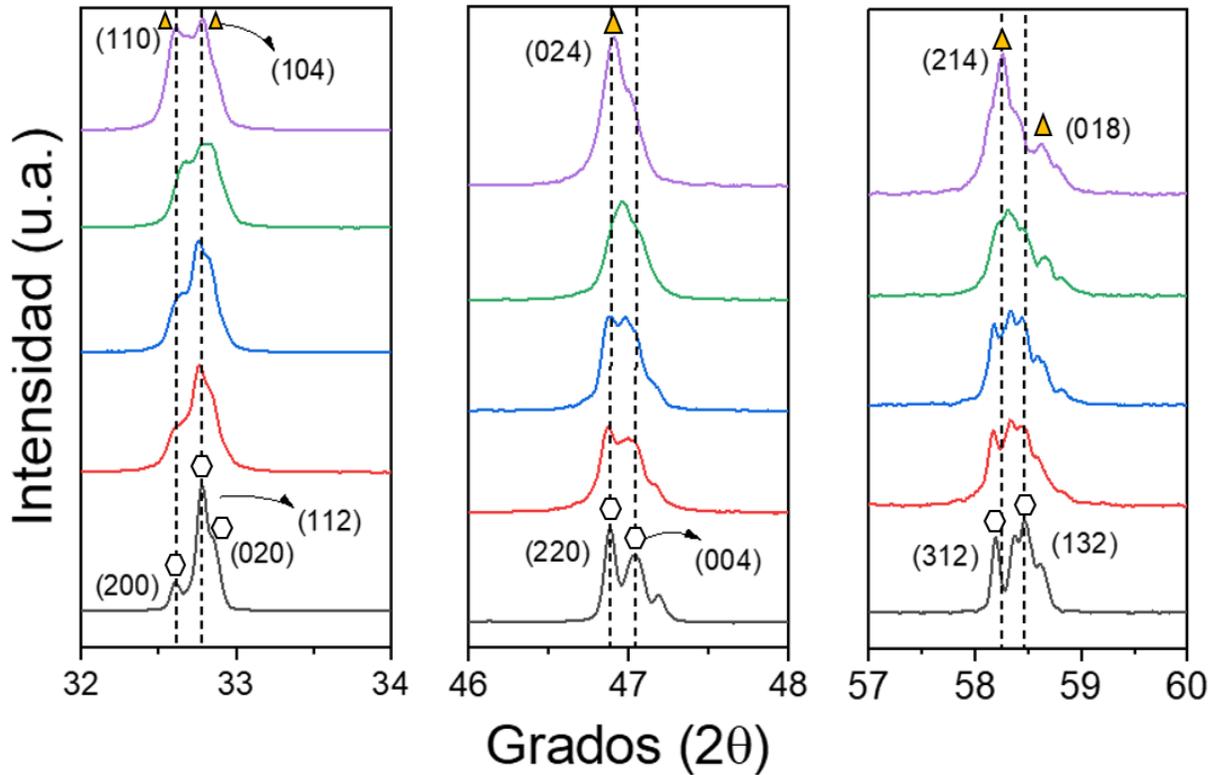


Figura 4.7 Ampliación de los difractogramas de los polvos compósitos, modificando la relación en peso de los componentes LCaSM - LSMCr, en los rangos: (a) de 32°-34°, (b) 46°-48° y (c) 57°-60°.

4.2.2 Comportamiento magnético

Para determinar el comportamiento magnético de los polvos compósitos, se determinaron sus ciclos de histéresis, mismos que se presentan en la *figura 4.8*. Tal como se observa, y de forma análoga al difractograma presentado previamente, los resultados obtenidos en los compósitos denotan la presencia de ambas fases en la proporción esperada, de modo que a un mayor contenido de la manganita LCaSM, la magnetización es mayor en un rango de -18 a 18 kOe, *tabla 4.4*. Por otro lado, las manganitas precursoras presentaron un menor campo coercitivo que todos los compósitos, lo cual indica que el proceso de mezclado, o bien, la presencia de ambas fases, aún sin que haya sucedido el fenómeno de difusión, influyen en el aumento del H_c , así como la anisotropía magnética. Por otro lado, la M_R parece no solo tener relación con los valores de magnetización, sino que también lo hace con el fenómeno que generó el aumento en la coercitividad, ya que los compósitos presentan valores considerablemente superiores a los esperados de M_R , pero conservando la misma tendencia. Adicionalmente, se observa que al igual que las manganitas precursoras,

todos los compósitos presentan una mayor variación de la magnetización en campos aplicados menores a ± 2 kOe, siendo un factor importante a considerar al momento de evaluar su viabilidad para el uso doméstico, siendo el rango más factible para su uso en refrigeración magnética.

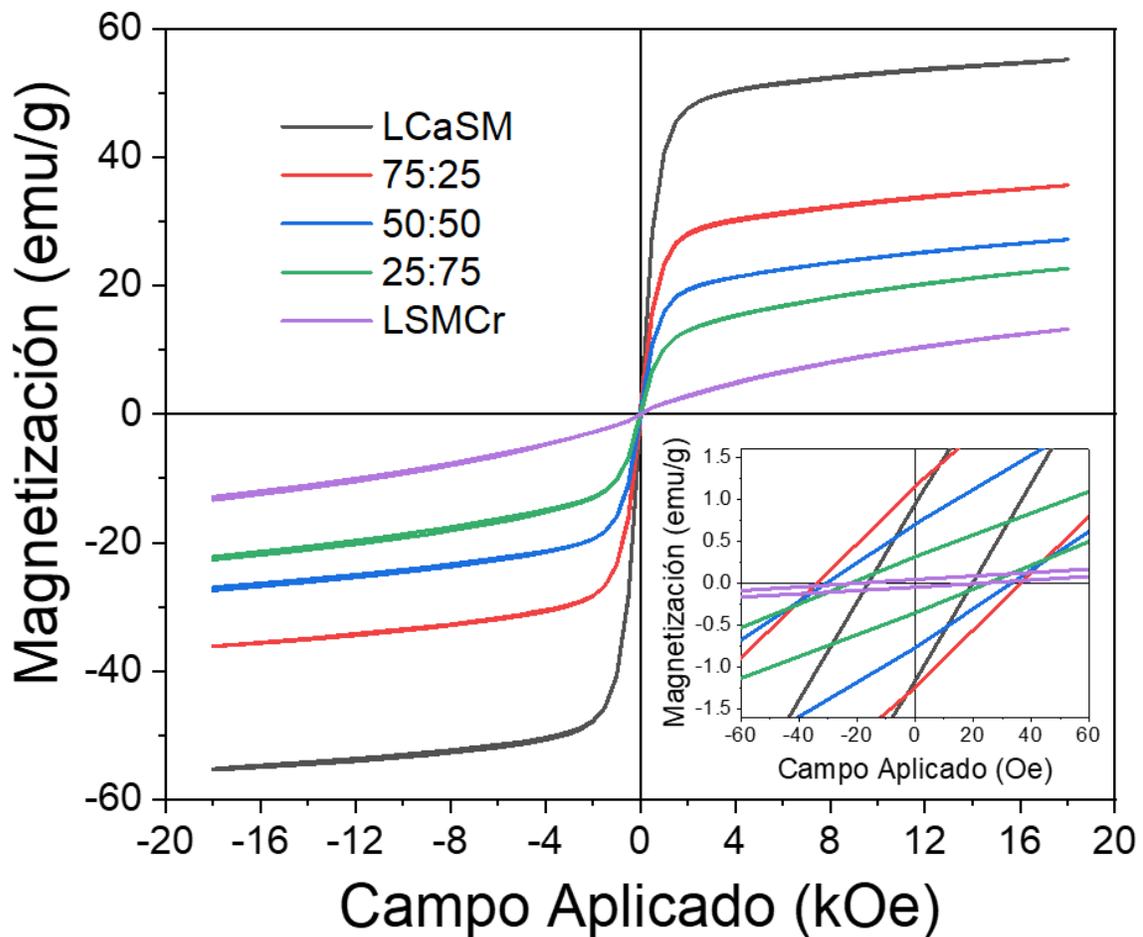


Figura 4.8 Ciclos de histéresis magnéticos de los polvos compósitos, modificando la relación en peso de los componentes LCaSM - LSMCr: (a) 100-0, (b) 75-25, (c) 50-50, (d) 25-75 y (e) 0-100

Una vez evaluado el comportamiento de los polvos compósitos, se reafirmó la correlación entre los datos observados en la caracterización cristalina y magnética con lo esperado, además, se comprobó que la magnetometría de muestra vibrante es una técnica de caracterización que permite identificar fácilmente compósitos con diferente porcentaje de fases que poseen diferencias importantes en sus propiedades magnéticas.

Tabla 4.4 Valores de magnetización de los compósitos con una relación de LCaSM:LSMCr correspondiente a 75:25, 50:50 y 25:75.

	H _c (Oe)	M _R (emu/g)	M 18kOe (emu/g)
75:25	35.43	1.204	35.91
50:50	32.06	0.735	27.08
25:75	23.75	0.335	22.67

4.3 Caracterización de los compactos compósitos

En la tercera y última etapa, se presentan y discuten los resultados derivados de la obtención y caracterización de compactos sinterizados de compósitos, para lo cual los compactos fueron sinterizados a diferentes temperaturas con la finalidad de establecer el efecto de la temperatura de sinterización en las propiedades eléctricas, magnéticas y su acoplamiento. Se muestra una macrofoto de los compósitos en la *figura 4.9*.

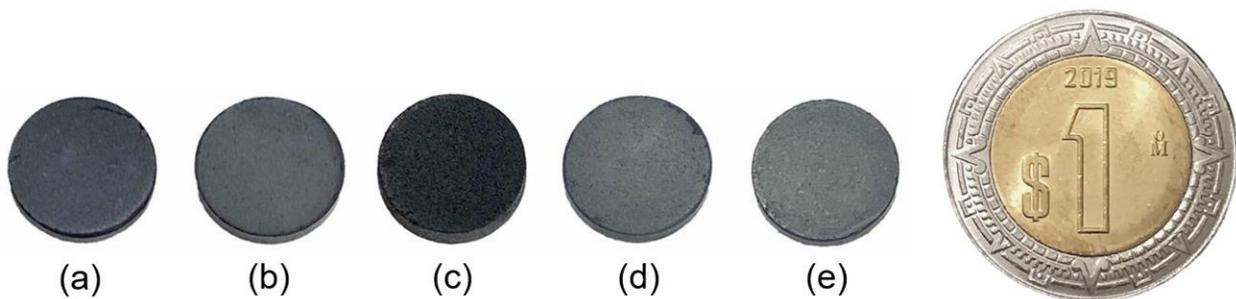


Figura 4.9 Macrofoto de los compactos compósitos elaborados con mezclas de LCaSM - LSMCr: (a) 100-0, (b) 75-25, (c) 50-50, (d) 25-75 y (e) 0-100 sinterizados a temperaturas de 1200°C.

Como se planteó anteriormente, el desarrollo experimental consistía en la sinterización de las pastillas a 1000°C, 1100°C y 1200°C. Sin embargo, una vez realizados los tratamientos térmicos, se llegó a la conclusión de que únicamente el grupo de pastillas tratadas a 1200°C poseía la densificación y resistencia mecánica para ser utilizada en la caracterización eléctrica y magnética. Tal como se aprecia en la *figura 4.10*, los compactos obtenidos posteriores al proceso de sinterización presentan una gran cantidad de defectos superficiales en las caras axiales de la probeta, así como, grietas en la cara radial. Inicialmente eso fue considerado un defecto de sinterización, sin embargo, después de analizar los defectos nuevamente, se planteó la posibilidad de que el origen de gran parte de ellos fuera durante la fase de compactación. Debido a esto, se repitió el experimento reduciendo en tiempo de compactación de 15 a 10 minutos, al mismo tiempo que se reducía el tiempo de aplicación y extracción del

punzón. Esto redujo sustancialmente la cantidad de defectos en las pastillas. Algunos defectos presentados se muestran en la *figura 4.11*, donde en su mayoría se aprecia delaminación, grietas superficiales, elevada porosidad, fracturas frágiles e irregularidades dimensionales en la superficie.

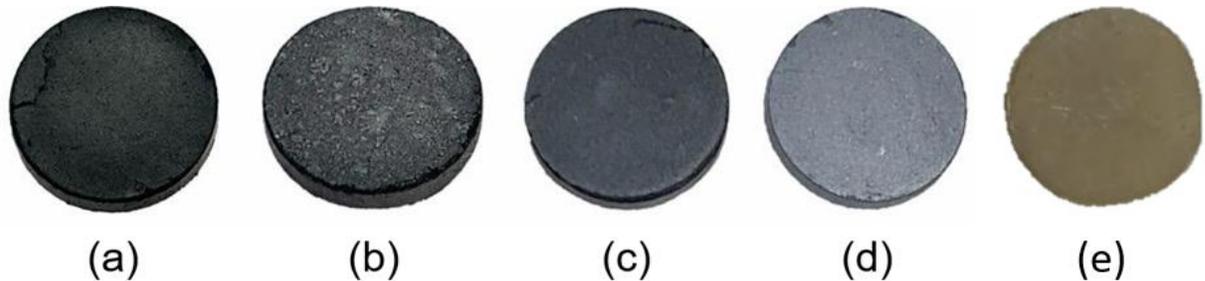


Figura 4.10 Macrofoto de los compactos de la manganita LCaSM sinterizadas a diferentes temperaturas: (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C, (d) 1200°C, modificando las condiciones de compactación y (e) una de las pastillas recubierta con pintura de plata.

De acuerdo a lo observado, el compacto elaborado con el compuesto 75:25 sinterizado a 1200°C fue el que presentó una mayor resistencia y menor cantidad de defectos, eso puede ser atribuido a una distribución del tamaño de partícula más eficiente. Con la finalidad de cuantificar la diferencia en las propiedades físicas de los compactos en función de la temperatura de sinterización, se determinaron los ciclos de histéresis magnéticos, la conductividad eléctrica y el acoplamiento magneto-eléctrico. Los resultados se presentan a continuación.

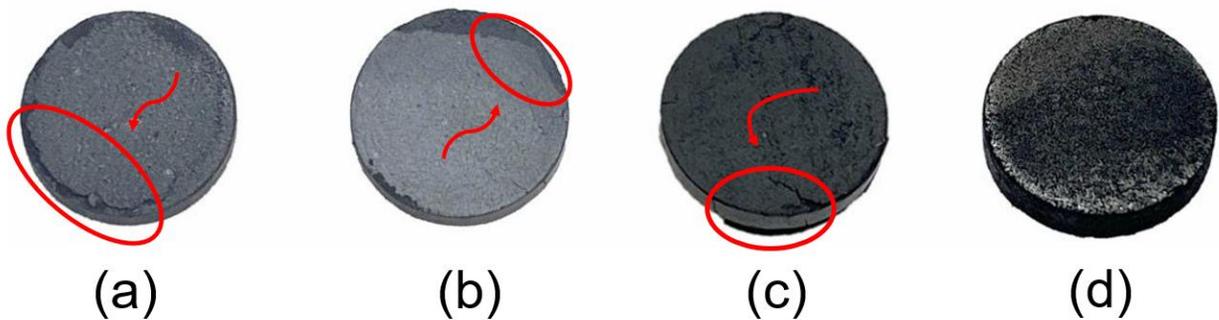


Figura 4.11 Macrofoto de los defectos más observados en los compactos sinterizados: (a) Grietas superficiales, (b) irregularidades dimensionales, (c) delaminación, (d) incorrecta eliminación del aglutinante.

4.3.1 Estructura cristalina

Los difractogramas de los compósitos sinterizados a 1100 °C se presentan en la *Figura 4.12*. Es importante resaltar que no se realizó DRX en todos los compactos sinterizados a diferentes temperaturas por falta de recursos. Sin embargo, de acuerdo a lo observado en los compósitos sinterizados a 1100°C, la temperatura y tiempo de sinterización empleados no provocaron cambios en la estructura cristalina, debido a que las condiciones del tratamiento térmico no son suficientes para inducir cambios significativos en los procesos de difusión entre los materiales.

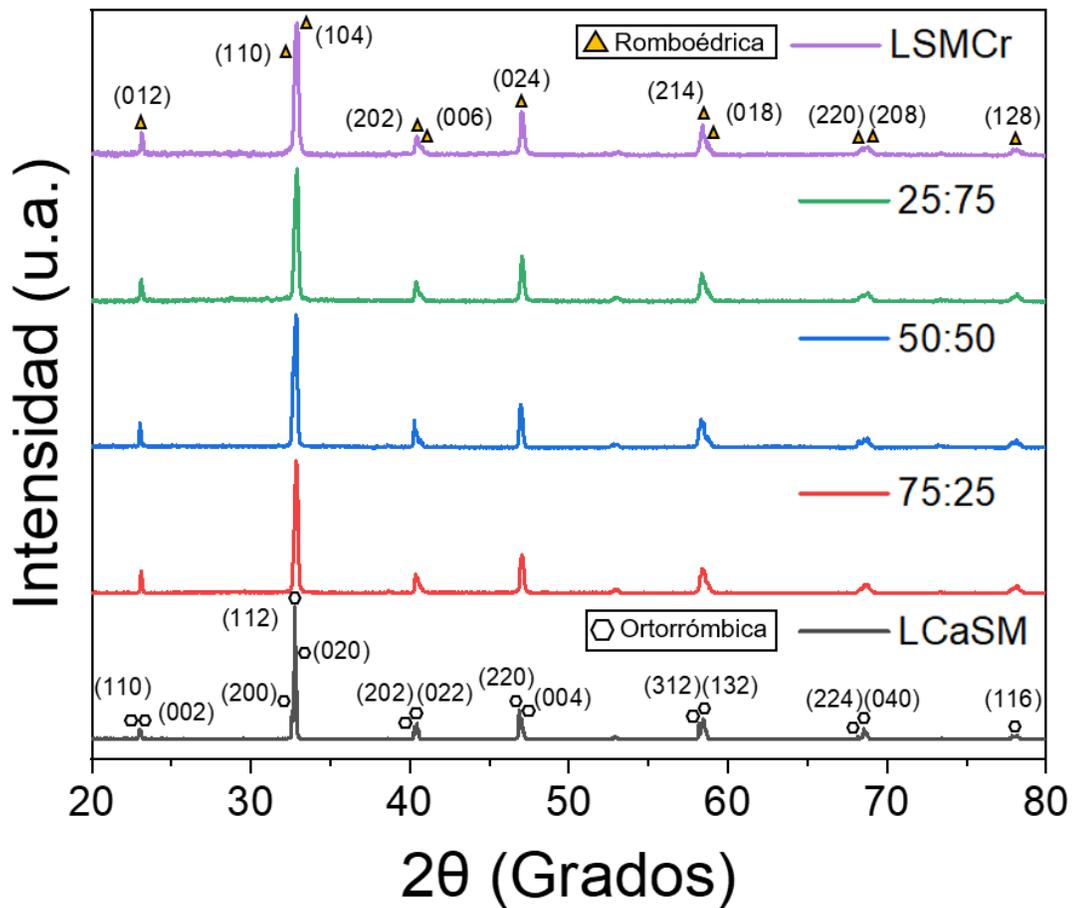


Figura 4.12 Difractogramas de los compactos compósitos de mezclas de LCaSM - LSMCr: (a) 100-0, (b) 75-25, (c) 50-50, (d) 25-75 y (e) 0-100, sinterizados a 1100°C durante 4 h.

A través del análisis del difractograma, es posible identificar las mismas fases obtenidas antes del sinterizado, (COD 152-1096, Pbnm) para la manganita LCaSM y (COD 153-3730, R3c) para LSMCr, con estructura cristalina ortorrómbica y romboédrica, respectivamente. De forma general, se observan los mismos picos característicos y los

mismos planos, sin embargo, si se observa de forma más detallada, es posible identificar pequeñas diferencias en la intensidad relativa de algunos picos presentados por ambas manganitas antes y después del tratamiento térmico de sinterizado. Esto se debe a dos razones principales, primeramente se debe a que el corto tiempo y la temperatura a la que se realizó el sinterizado no fue suficiente para inducir una transferencia de masa que fuera capaz de generar cambios en la estructura cristalina. El segundo motivo está relacionado al transporte de masa insuficiente derivado de la similitud entre la composición de ambas manganitas precursoras, dificultando la incorporación de átomos que pudieran alterar la red cristalina bajo esas condiciones de procesamiento.

Los resultados obtenidos permitieron demostrar que se consiguió el proceso de difusión controlado que tenía por objetivo densificar la pastilla, al mismo tiempo que permitiera conservar las fases precursoras y la obtención de pequeñas regiones intermedias que presentaran el fenómeno de difusión entre ellas.

4.3.3 Comportamiento magnético de los compactos

Los ciclos de histéresis magnéticos presentados en las *figuras 4.13-4.15*, muestran el efecto de la sinterización en las propiedades magnéticas de los compósitos. A diferencia de la caracterización estructural a través de DRX, la magnetometría de muestra vibrante se realizó en compactos sinterizados a 1000°C, 1100°C y 1200°C, esto fue posible gracias a la capacidad del equipo a analizar muestras en forma de polvo.

Primeramente, se observa que se conserva la tendencia de la magnetización, coercitividad y magnetización remanente mostrada por las magnetometrías realizadas en los compósitos sin sinterizado. Adicionalmente, y como se esperaba, el comportamiento ferromagnético de las muestras no se vio alterado en absoluto. Esto es consecuencia del efecto que tuvo el tratamiento térmico sobre las interacciones magnéticas que determinan las propiedades del material, donde la poca transferencia de masa, la similitud entre los elementos que conforman ambas manganitas precursoras y la poca o casi nula distorsión estructural sufrida por los compósitos, no influyeron sobre ellas para modificarlas significativamente. Si bien, a simple vista parece que la influencia de la temperatura de sinterización sobre las propiedades magnéticas no aporta ningún tipo de información, mediante una inspección más detallada es posible extraer conclusiones interesantes. De tal manera, se realizó la *tabla 4.5*, con la intención de organizar y contrastar la información obtenida de una forma más visual y sencilla de interpretar.

De esta forma, se observa claramente que existe una correlación entre la temperatura de sinterizado de la muestra con su magnetización específica a 18 kOe, H_c , y M_R , donde a una mayor temperatura de tratamiento térmico, la muestra presentó una tendencia a presentar valores ligeramente menores, sin embargo, mayores a los valores presentados por los polvos sin sinterizar, exceptuando la M_R . Esto se atribuyó al efecto que produce la porosidad y la cantidad de defectos en la muestra. Donde, los poros y defectos tales como dislocaciones, inclusiones y límites de grano, dificultan la alineación de los momentos magnéticos ya que limitan el movimiento de las paredes de los dominios magnéticos.

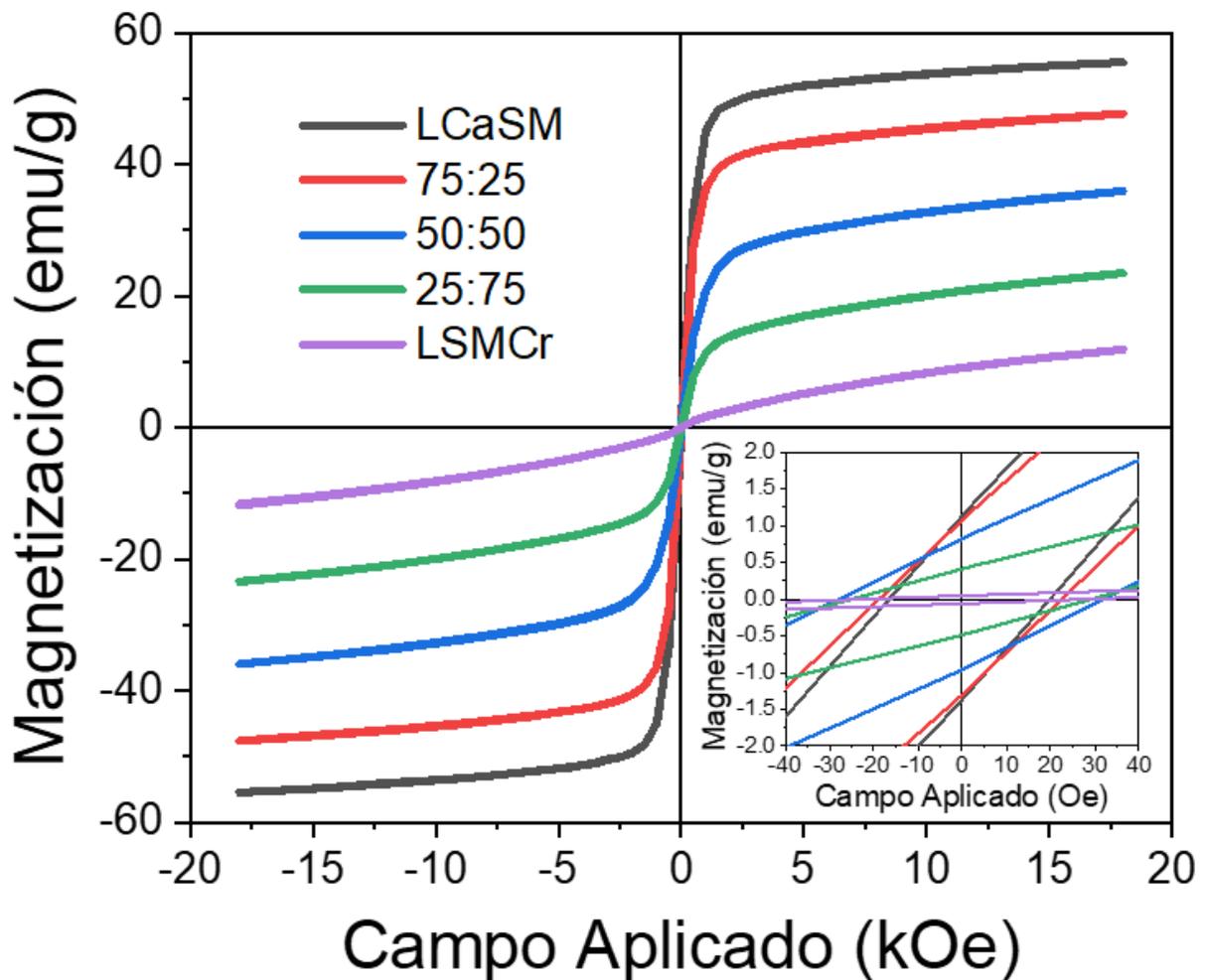


Figura 4.13 Ciclos de histéresis magnéticos de los compósitos elaborados con mezclas de LCaSM - LSMCr: 100-0, 75-25, 50-50, 25-75 y 0-100, sinterizados a 1000°C durante 4 h.

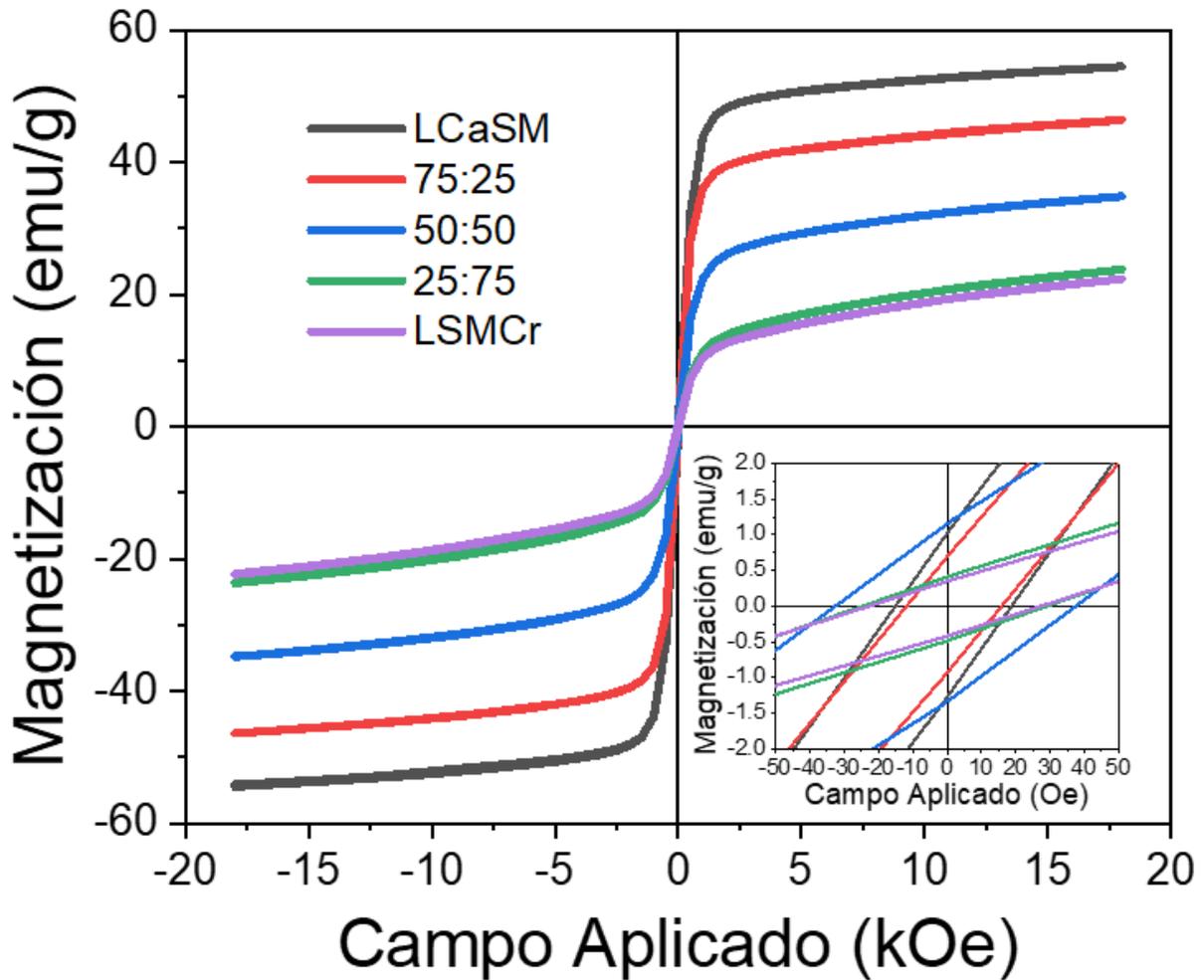


Figura 4.14 Ciclos de histéresis magnéticos de los compósitos elaborados con mezclas de LCaSM y LSMCr: 100-0, 75-25, 50-50, 25-75 y 0-100, sinterizados a 1100°C durante 4 h.

Tabla 4.5 Valores de magnetización de los compósitos y las manganitas precursoras sinterizadas a 1000°C, 1100°C y 1200°C.

	H_c (Oe)	M_R (emu/g)	M 18kOe (emu/g)
LCaSM 1000°C	18.1	1.28	55.48
LCaSM 1100°C	16.89	1.13	54.28
LCaSM 1200°C	12.8	0.85	54.25
75:25 1000°C	20.48	1.21	47.65
75:25 1100°C	13.98	0.83	46.37
75:25 1200°C	7.4	0.44	45.11
50:50 1000°C	29.9	0.88	35.93

50:50 1100°C	35.19	1.24	34.82
50:50 1200°C	25.86	0.79	33.02
25:75 1000°C	27.67	0.45	23.42
25:75 1100°C	26.97	0.44	23.71
25:75 1200°C	25.14	0.38	22.29
LSMCr 1000°C	17.75	0.05	11.71
LSMCr 1100°C	25.33	0.38	12.93
LSMCr 1200°C	7.4	0.01	13

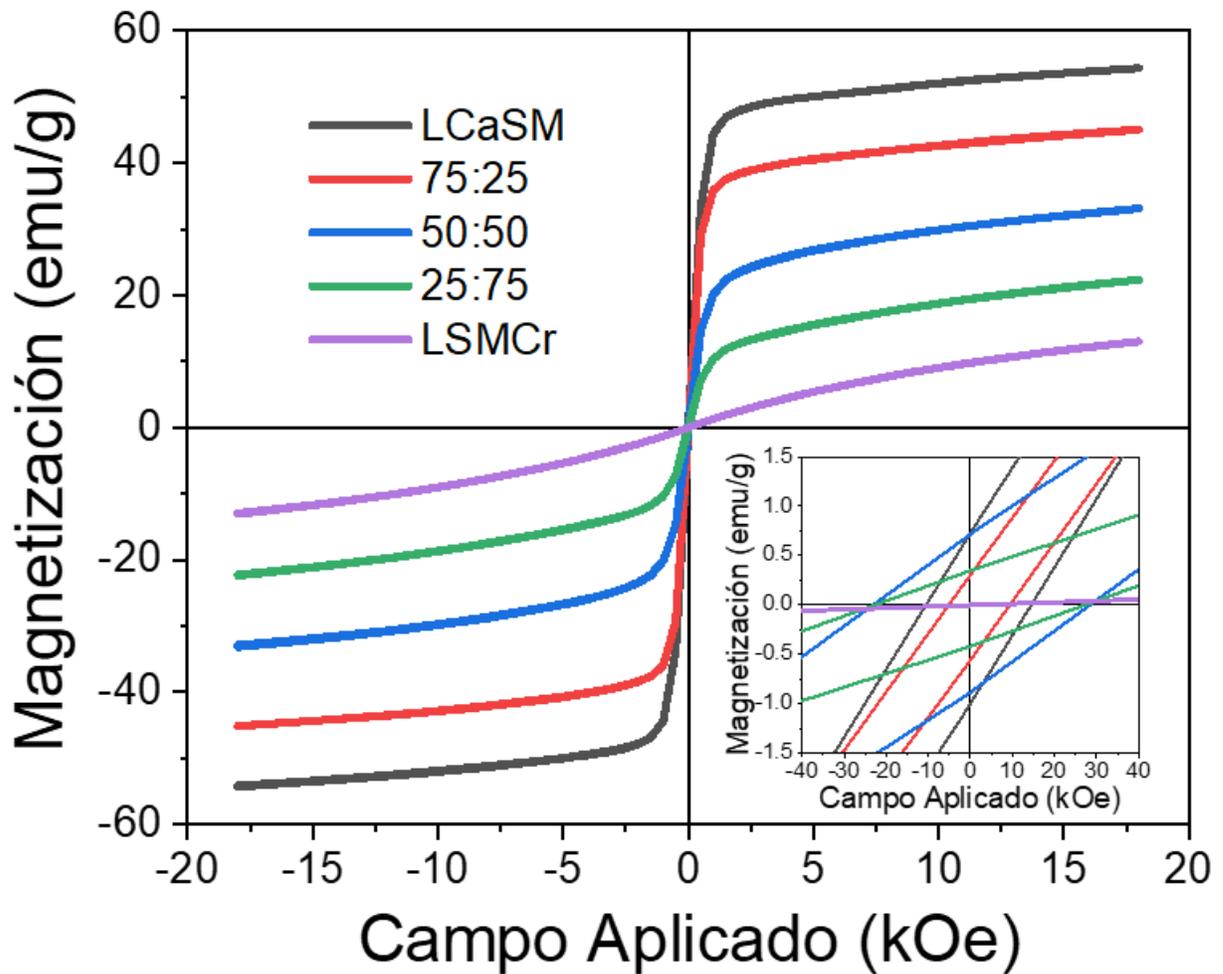


Figura 4.15 Ciclos de histéresis magnéticos de los compósitos elaborados con mezclas de LCaSM y LSMCr: 100-0, 75-25, 50-50, 25-75 y 0-100, sinterizados a 1200°C durante 4 h.

Pese a esto, las variaciones son de un orden tan pequeño que se puede concluir que la temperatura de sinterización no tuvo un efecto relevante en las propiedades magnéticas.

4.3.4 Comportamiento dieléctrico de los compactos

Si bien, no se esperaba que los compósitos presentaran un comportamiento dieléctrico, se consideró importante evaluar el efecto de sus propiedades dieléctricas con el propósito de conocer más a fondo los mecanismos de conducción presentes y su comportamiento general en un amplio rango de frecuencias a temperatura ambiente.

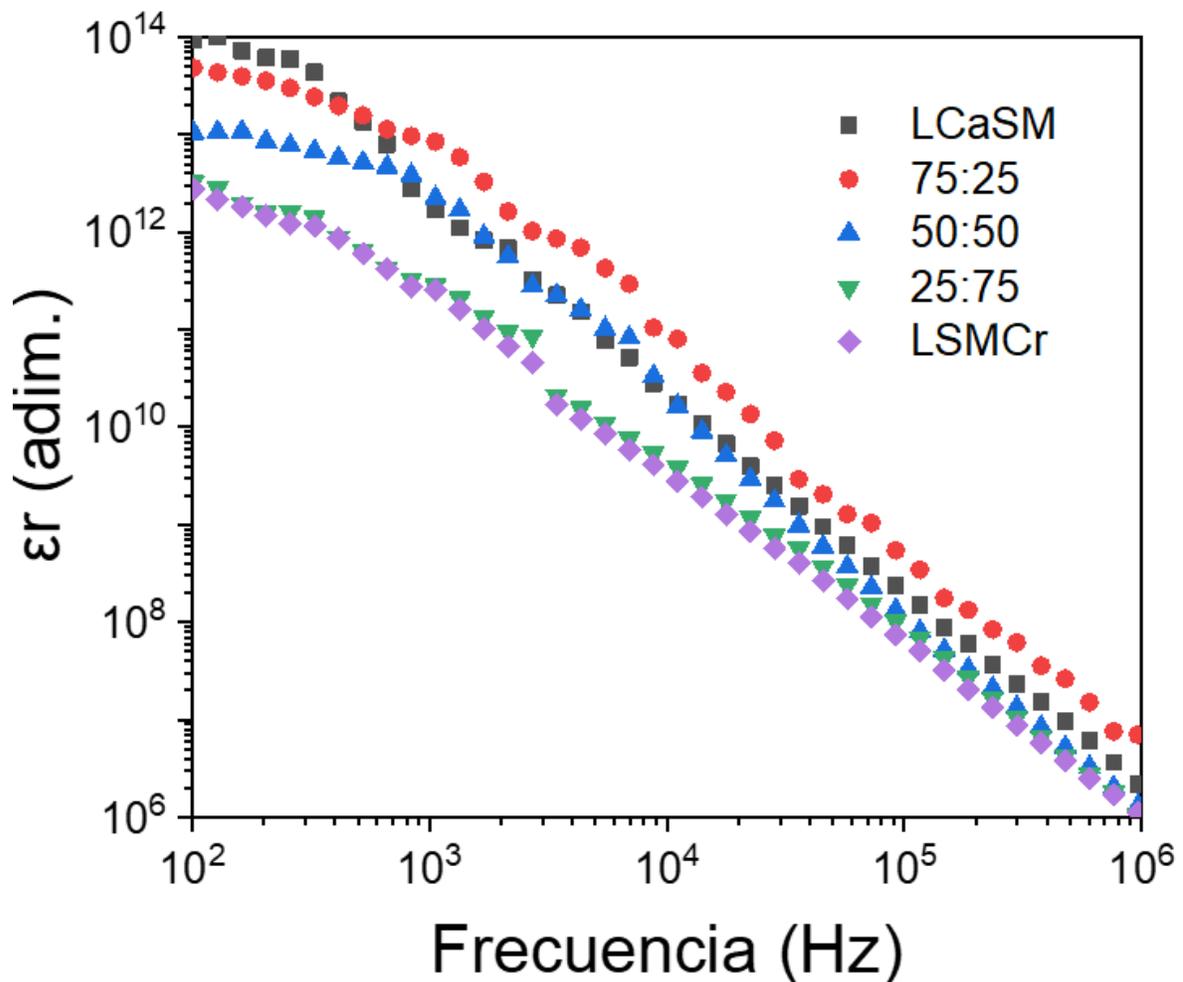


Figura 4.16 Permitividad relativa de los compactos compósitos elaborados con mezclas de LCaSM - LSMCr: 100-0, 75-25, 50-50, 25-75 y 0-100, sinterizados a 1200°C durante 4 h.

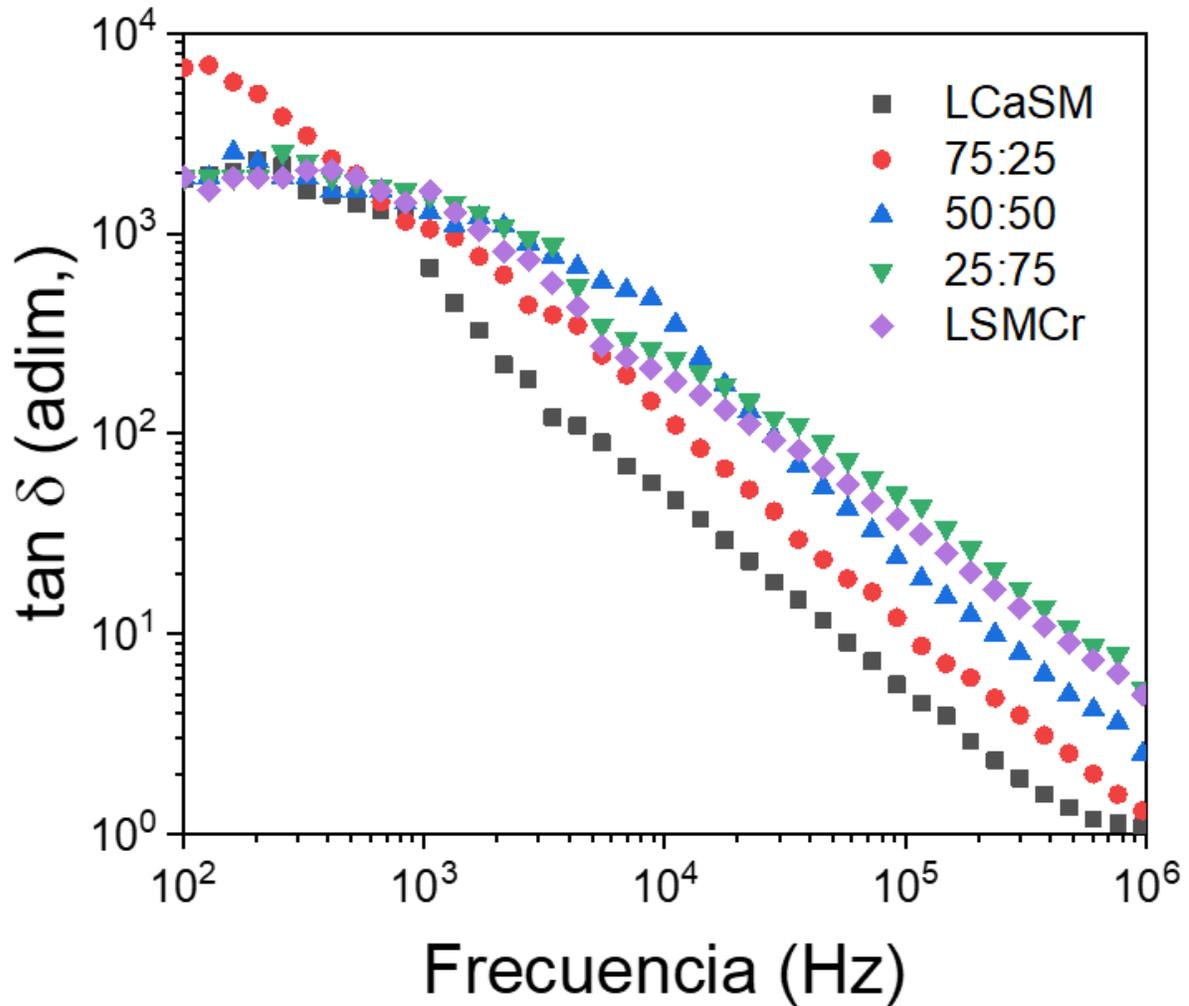


Figura 4.17 Pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) de los compactos compósitos elaborados con mezclas de LCaSM - LSMCr: 100-0, 75-25, 50-50, 25-75 y 0-100, sinterizados a 1200°C durante 4 h.

En la *figura 4.16*, donde se grafica la permitividad relativa de los compósitos con respecto a la frecuencia en un rango de 10^2 - 10^8 Hz, se puede observar que, a bajas frecuencias, menores a 10^4 Hz, los valores de permitividad son muy elevados y presentan una dispersión muy elevada. Esto último es atribuido a la presencia del efecto Maxwell-Wagner, el cual es provocado por mecanismos de polarización interfacial dislocaciones y demás defectos puntuales, superficiales y volumétricos en el material, generando elevados valores de permitividad relativa. En valores superiores de frecuencia, los resultados obtenidos son una contribución de la sumatoria de los mecanismos de polarización dipolar, iónica y electrónica. Sin embargo, debido a la naturaleza de los compósitos sintetizados, los mecanismos iónico y electrónico son los

que determinan su comportamiento dieléctrico en rangos de frecuencia superiores a 10^4 Hz. Consecuentemente, la reducción gradual de la permitividad a medida que aumentaba la frecuencia se debió a que cada vez menos iones eran capaces de polarizarse en el tiempo que duraba la aplicación del campo eléctrico.

Por otro lado, en la *figura 4.17*, se observan las pérdidas dieléctricas presentadas por los compactos en el rango de frecuencia previamente mencionado. Debido a que las pérdidas dieléctricas se correlacionan con la energía empleada por los portadores de carga para desplazarse bajo la influencia de un campo eléctrico, el comportamiento guarda una gran similitud con el adoptado por la permitividad relativa. De tal manera que a medida que aumenta la frecuencia, cada vez menos portadores de carga son desplazados y lo hacen durante menos tiempo, derivando en un menor gasto energético en forma de trabajo y por lo tanto, en una reducción de las pérdidas dieléctricas.

Con el análisis del comportamiento mostrado por el compacto durante las pruebas dieléctricas se confirmó que a temperatura ambiente existe una gran movilidad de portadores de carga cuando se aplica un campo eléctrico externo. De igual manera, se puede concluir que se mostraron mecanismos de polarización interfacial, iónica y electrónica en las pruebas.

4.3.4 Comportamiento eléctrico de los compactos

La caracterización eléctrica de las pastillas se llevó a cabo empleando corriente alterna (CA) en un rango de frecuencia de 10^2 a 5×10^6 Hz a temperatura ambiente. En la *figura 4.18*, se puede observar que la conductividad de los compósitos aumenta a medida que el contenido de la manganita LCaSM también lo hace, esto se debe a que en las “manganitas de lantano dopadas con huecos” la movilidad de los electrones depende de la alineación de los espines de los cationes Mn^{3+} , de tal manera que la T_c de las pastillas es un factor importante a considerar, y de forma muy similar a las propiedades magnéticas previamente presentadas, la conductividad eléctrica de la manganita LSMCr y de los compósitos que están conformados por ella, muestra una disminución debido a que su temperatura de transición de orden ferromagnético-paramagnético es ligeramente menor a la temperatura ambiente.

Por otro lado, es posible observar que la conductividad de los compactos presenta el mismo comportamiento entre sí, donde se mantiene estable desde bajas frecuencias hasta alcanzar valores de 10^6 Hz y cuando alcanza 10^8 Hz se comienza a observar un cambio de comportamiento ascendente. Esto guarda relación con un comportamiento de conducción mixto donde hay mecanismos de conducción de corto y largo alcance, de tal manera que a bajas frecuencias el mecanismo de largo alcance es predominante,

sin embargo, cuando se alcanzan valores de frecuencia aproximados de 10^8 , se activa el mecanismo de corto alcance, provocando el aumento observado en la conducción eléctrica de los compactos.

A través de la caracterización eléctrica de los compactos se observó que poseen un comportamiento semiconductor a temperatura ambiente, que aumenta cuando el contenido de LCaSM es mayor. Además, su conductividad presenta un comportamiento que podría indicar la acción de dos mecanismos de conducción que generan una elevada estabilidad en la conducción eléctrica a bajas frecuencias y un aumento de la misma cuando se alcanza una frecuencia crítica.

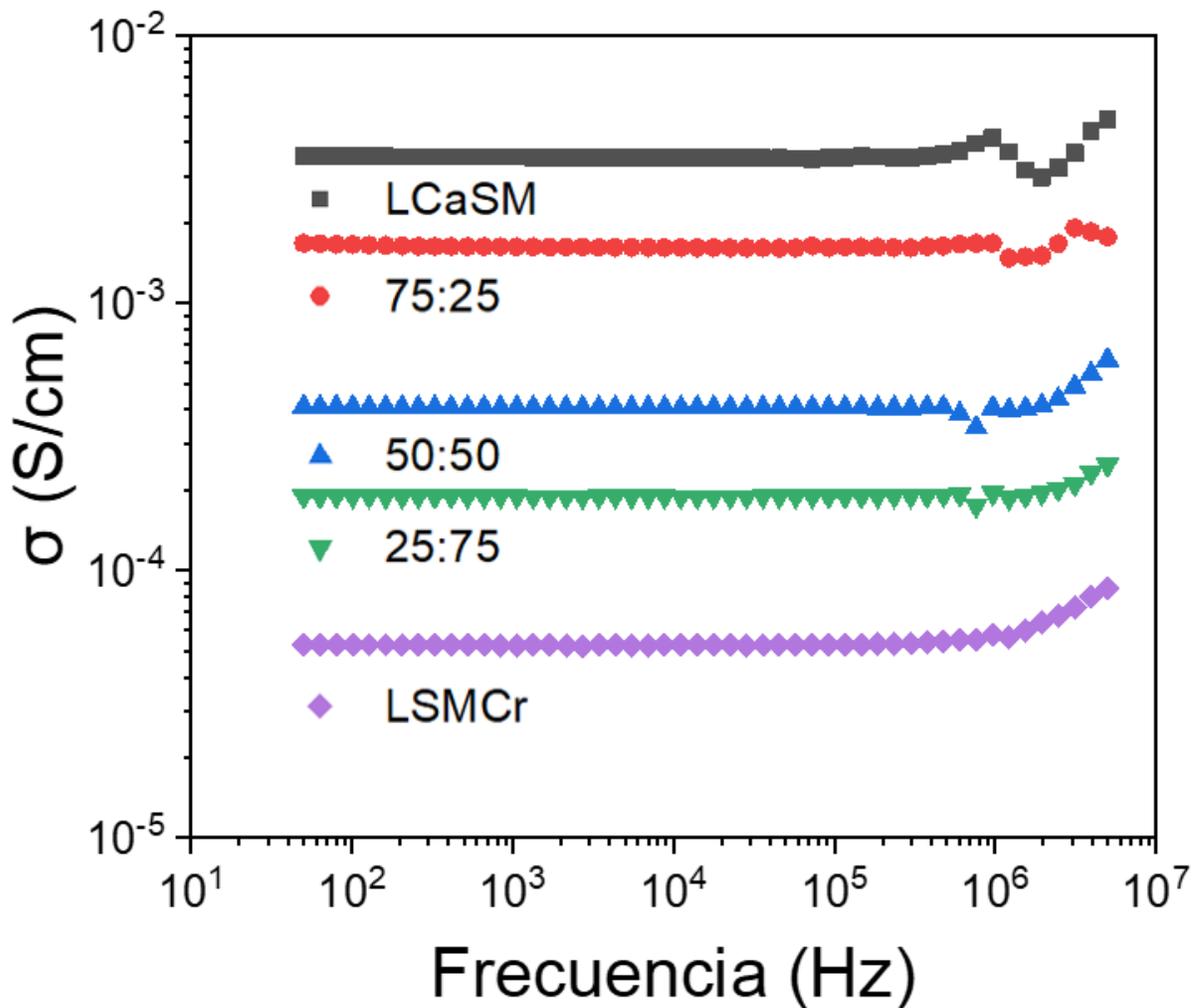


Figura 4.18 Conductividad eléctrica de los compactos compuestos elaborados con mezclas de LCaSM - LSMcr: 100-0, 75-25, 50-50, 25-75 y 0-100, sinterizados a 1200°C durante 4 h.

Por otro lado, también se evaluó la resistividad de los compactos con respecto a la temperatura en un rango de 298 K a 548 K. En las figuras 4.19-4.21 se observan los gráficos que se obtuvieron a través de la linealización de la expresión:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (\text{ec. 4.1})$$

Donde $\sigma(T)$ se refiere a la conductividad dependiente de la temperatura, σ_0 es la conductividad a temperatura ambiente, E_a la energía de activación y K y T se refieren a la constante de Boltzmann y la temperatura, respectivamente.

De forma general, se observa que los compactos presentan un mecanismo de conducción iónica debido a que el aumento en la temperatura fue acompañado con el incremento de la conductividad. Sin embargo, igualmente se aprecia que no todos los compactos presentan un comportamiento que permita extraer información tal como la energía de activación o la identificación de las regiones de saturación, intrínseca y extrínseca, sino únicamente la manganita LSMCr y el compósito con una proporción 50:50. En las *figuras 4.19-4.21*, que presentan los gráficos de los compactos antes mencionados, se puede identificar la región de saturación en la zona con menor temperatura. Esta región se caracteriza por presentar un valor constante del logaritmo natural de la conducción ($\ln \sigma$) en un rango determinado del inverso de la temperatura y se ubica entre la región intrínseca y extrínseca. La región de saturación se genera debido al llenado completo de los niveles de aceptor generados en la banda de conducción por parte de los electrones de valencia debido a un dopaje tipo p en un material semiconductor extrínseco. Posteriormente, en la zona con mayor temperatura se identifica la región de conducción intrínseca, que se caracteriza por encontrarse a temperaturas superiores a la región de saturación debido a que la energía que requieren los electrones para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción es mayor a la empleada para llegar al nivel aceptor.

$$E_a = -mK \quad (\text{ec. 4.2})$$

Adicionalmente, la región de conducción intrínseca presenta un comportamiento lineal, de tal forma que a través de su pendiente y empleando la ecuación 4.2 se pudo identificar la energía de activación de LSMCr y el compósito 50:50, teniendo valores de 0.290 eV y 3.15 eV, respectivamente. Los ligeros “saltos” observados en las gráficas son producto de los pulsos térmicos del horno en el que se realizaron las pruebas.

De esta forma, la caracterización eléctrica del compuesto permitió conocer el comportamiento de la conducción de los compósitos bajo diferentes condiciones, así como los mecanismos de conducción y las condiciones de su activación.

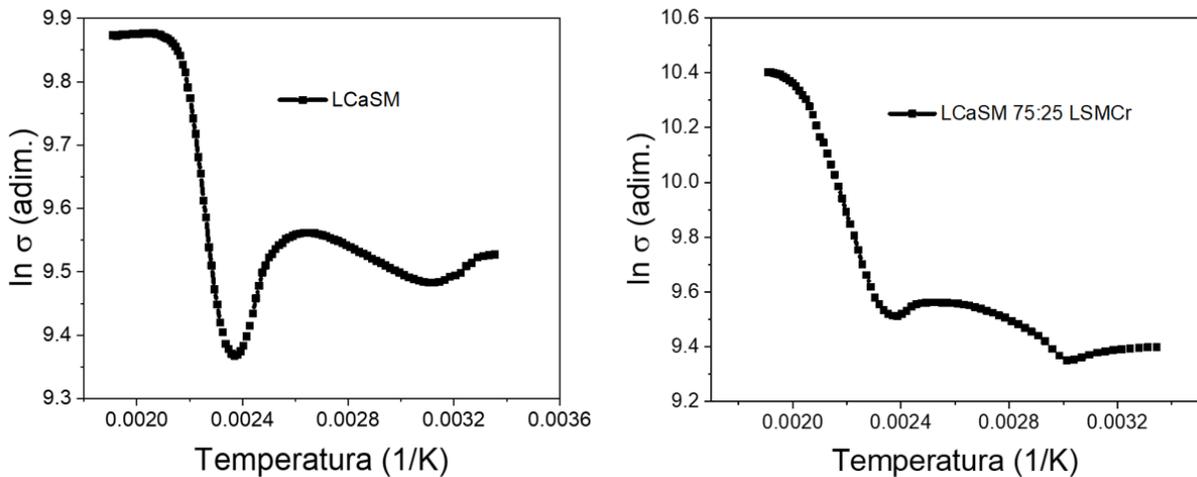


Figura 4.19 Efecto de la temperatura sobre la conductividad eléctrica de los compactos LCaSM y el compuesto elaborado con la mezcla LCaSM – LSMCr en la proporción 75-25 sinterizados a 1200°C durante 4 h.

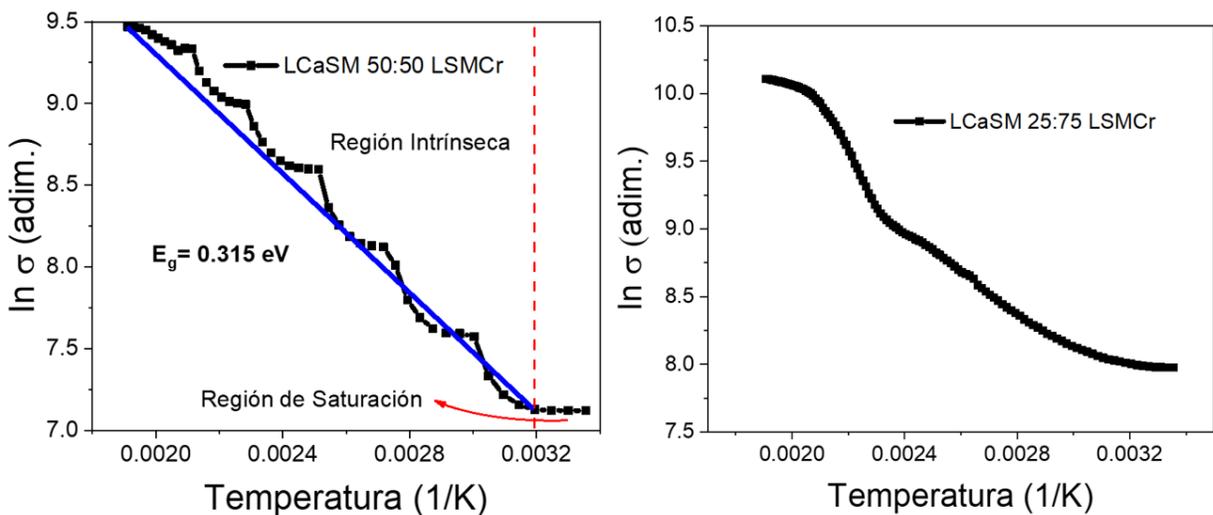


Figura 4.20 Efecto de la temperatura sobre la conductividad eléctrica de los compactos compósitos elaborados con mezclas de LCaSM – LSMCr en la proporción 50-50 y 25:75 sinterizados a 1200°C durante 4 h.

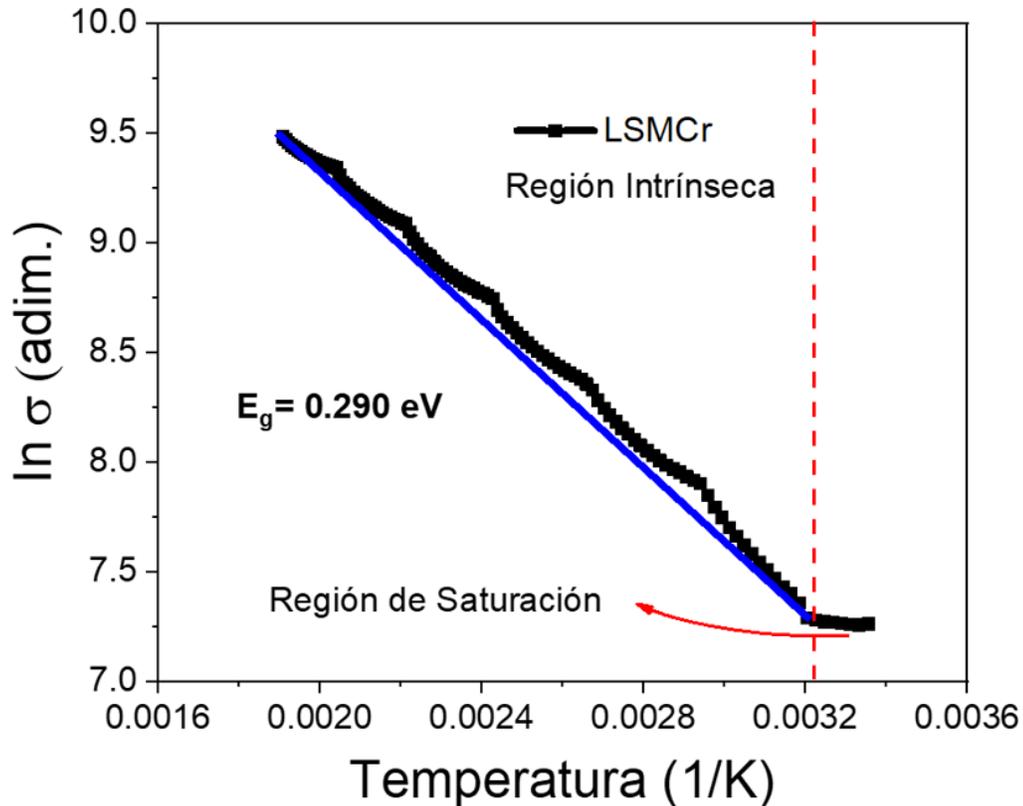


Figura 4.21 Efecto de la temperatura sobre la conductividad eléctrica del compacto elaborado con la manganita LSMCr sinterizado a 1200°C durante 4 h.

4.3.5 Acoplamiento magneto-eléctrico

Las pruebas magnetorresistivas realizadas fueron de utilidad para conocer el comportamiento de la resistividad de los compactos cuando son sometidos a un campo magnético externo y a un flujo de CA a diferentes frecuencias a temperatura ambiente.

En las *figuras 4.22-4.26* se puede observar que existe una tendencia a disminuir la magnetorresistencia a medida que la frecuencia con la que se realiza la prueba aumenta. Esto se relaciona con el comportamiento eléctrico de los compactos, analizado en la sección 4.3.4, donde a elevadas frecuencias se observa un aumento en la conductividad eléctrica. De forma similar, la aplicación de campos magnéticos de aproximadamente 5 kOe y superiores, fomentan el aumento en la conductividad de las pastillas debido a que favorecen la alineación de los spines que a la postre, promueven el movimiento de los electrones.

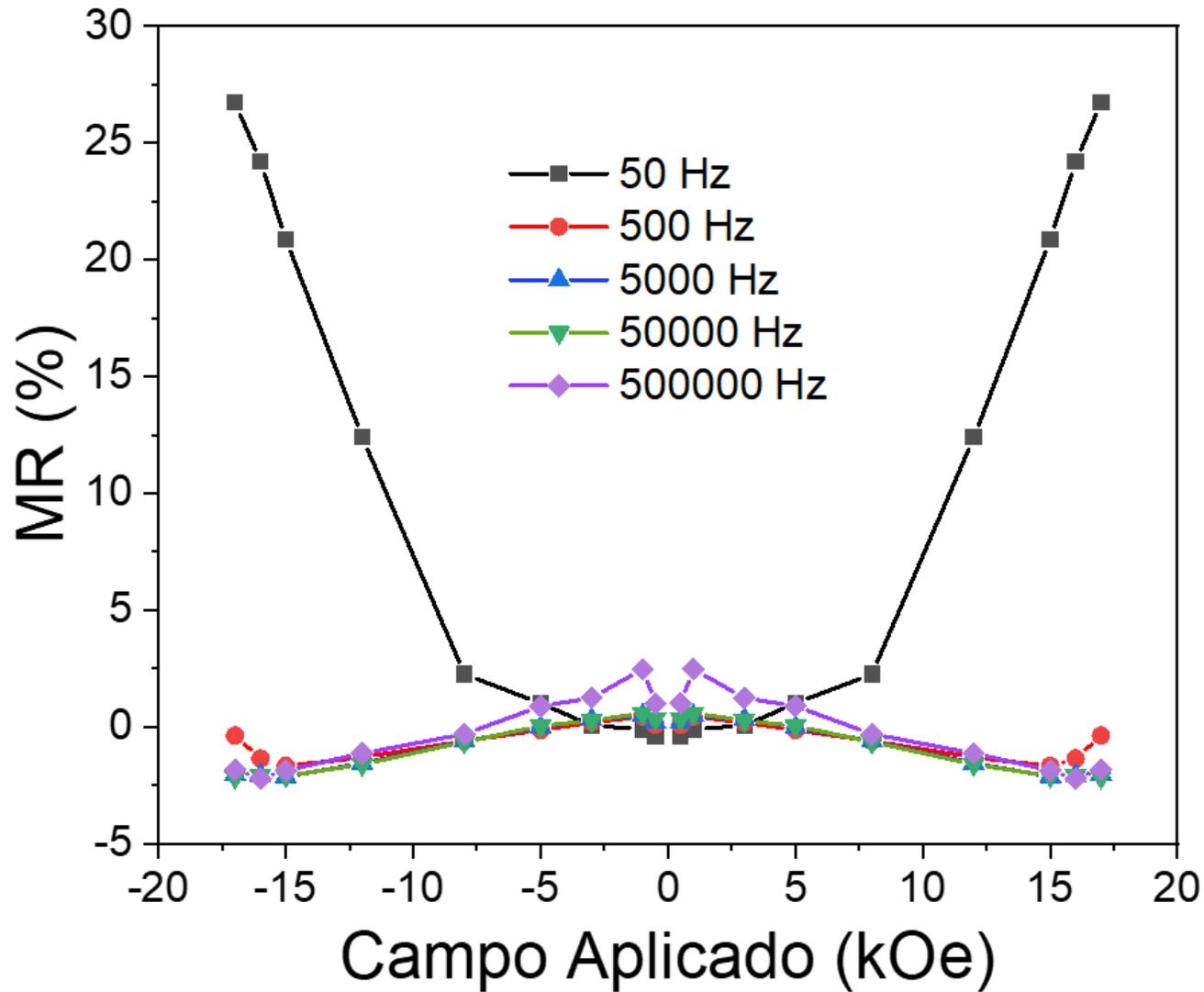


Figura 4.22 Efecto de un campo magnético sobre la conductividad eléctrica del compacto elaborado con la mezcla LCaSM - LSMCr en la proporción 100-0, sinterizado a 1200 ° C durante 4 h.

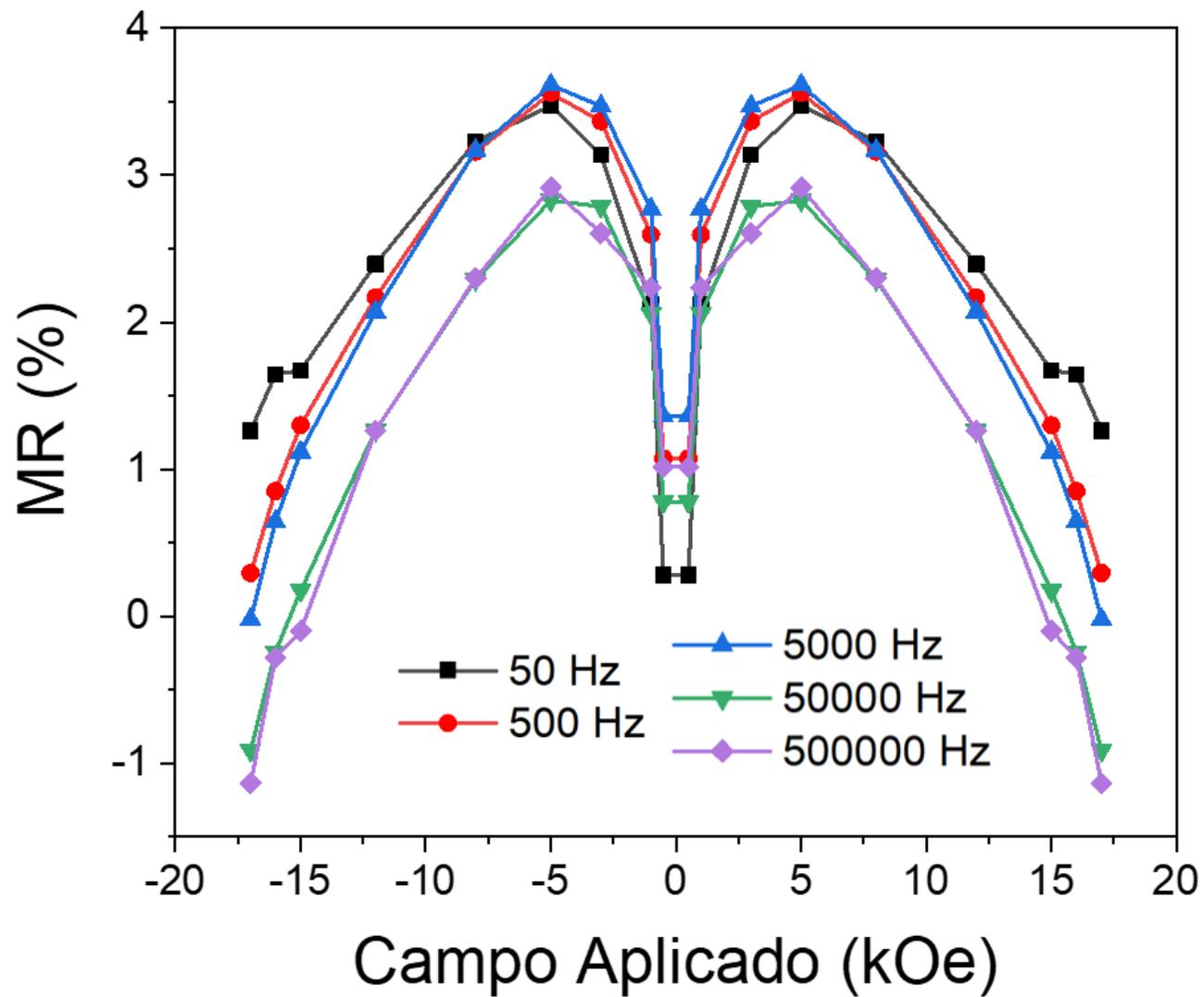


Figura 4.23 Efecto de un campo magnético sobre la conductividad eléctrica del compacto compuesto elaborado con la mezcla de LCaSM - LSMCr en la proporción 75-25, sinterizado a 1200 ° C durante 4 h.

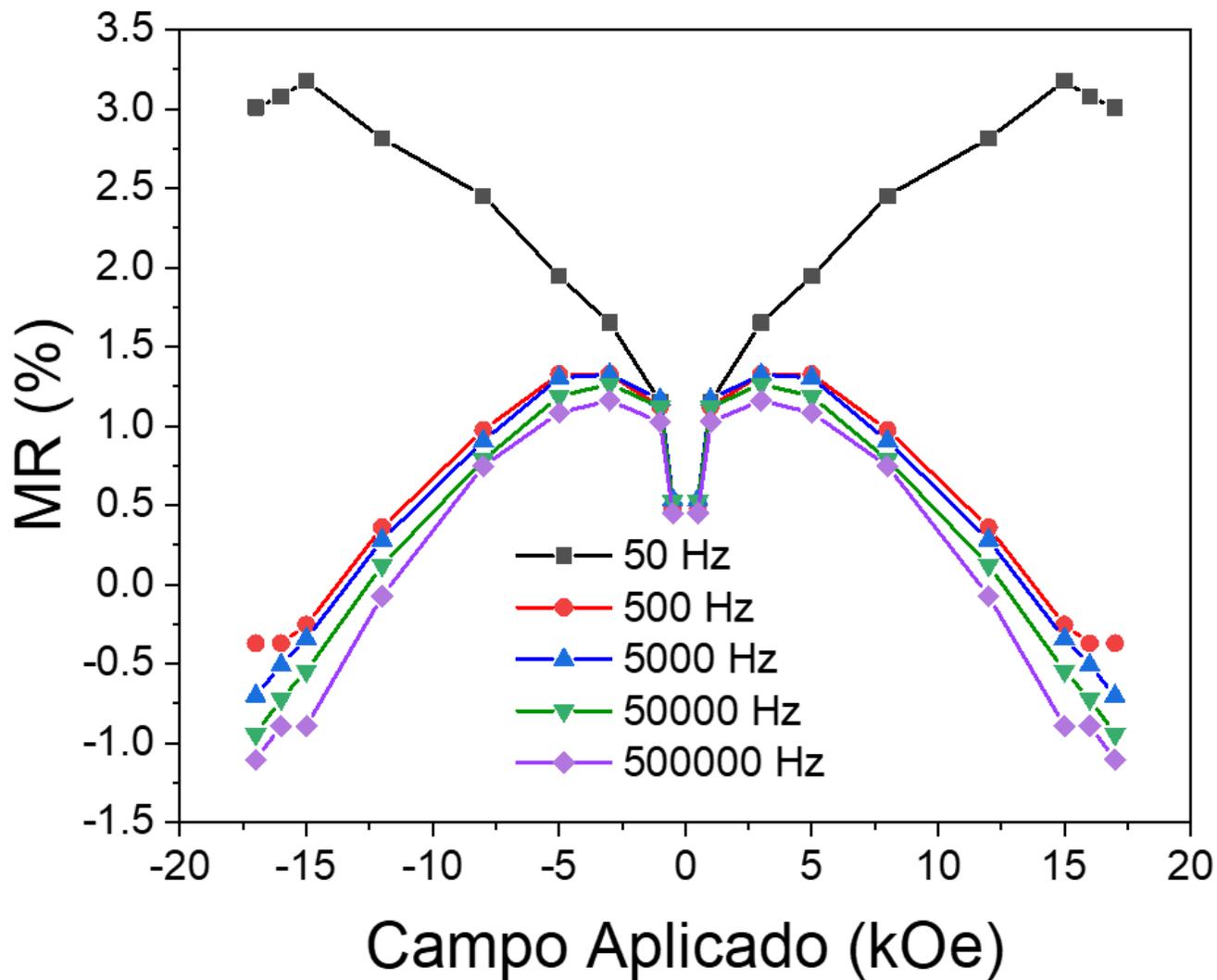


Figura 4.24 Efecto de un campo magnético sobre la conductividad eléctrica del compacto compuesto elaborado con la mezcla de LCaSM- LSMCr en la proporción 50-50, sinterizado a 1200 ° C durante 4 h.

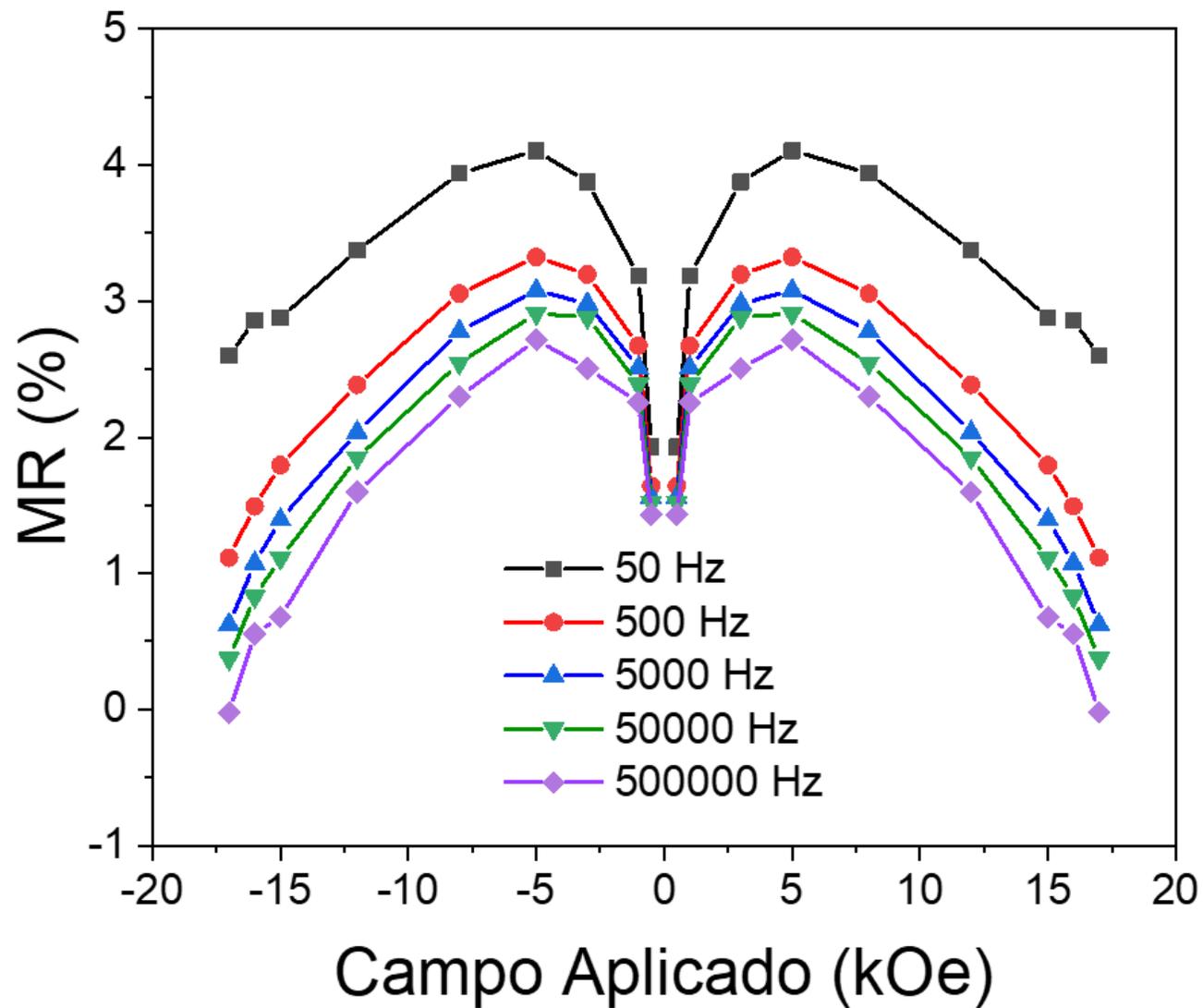


Figura 4.25 Efecto de un campo magnético sobre la conductividad eléctrica del compacto compósito elaborado con la mezcla de LCaSM- LSMCr en la proporción 25-75, sinterizado a 1200 ° C durante 4 h.

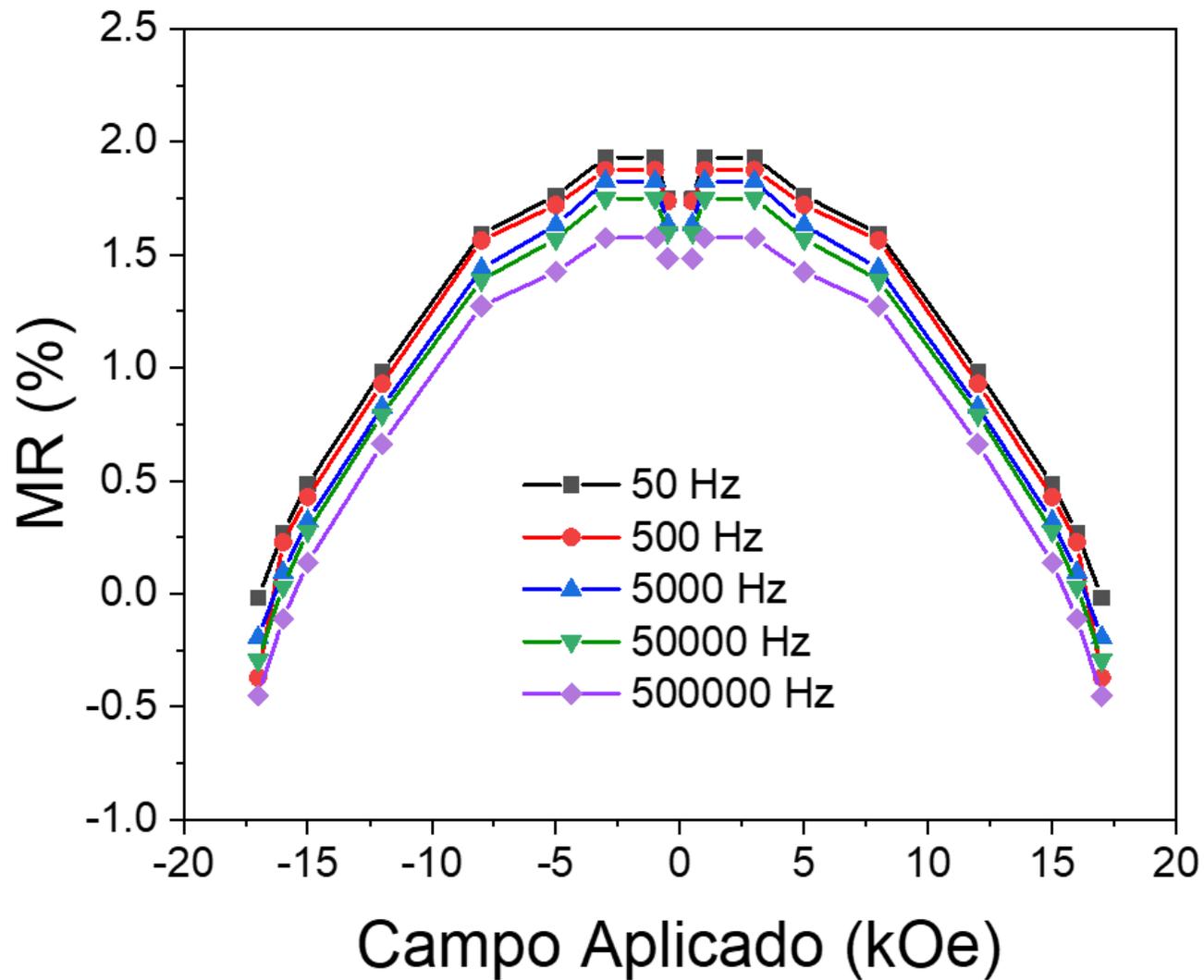


Figura 4.26 Efecto de un campo magnético sobre la conductividad eléctrica del compacto compuesto elaborado con la mezcla LCaSM - LSMCr en la proporción 0-100, sinterizado a 1200 ° C durante 4 h.

De forma general, tanto las manganitas precursoras como los compósitos presentan un comportamiento similar, salvo ciertas mediciones que presentan irregularidades, principalmente atribuidas a la presencia de defectos. Sin embargo, el compacto LCaSM y el compósito conformado por LCaSM-LSMCr en una proporción de 50:50, presentan un comportamiento sustancialmente diferente a 50 Hz, donde no solo se observa una variación importante con respecto a los valores esperados, sino que también se presenta un cambio en la tendencia de los valores, donde la resistividad aumentó a medida que también lo hizo el campo aplicado. Este comportamiento puede ser atribuido a una mayor concentración de defectos en los compactos en los que se realizó la medición, y debido a que a bajas frecuencias las imperfecciones de la pastilla tienen una mayor influencia en la movilidad de los electrones, únicamente se manifestó este comportamiento a 50 Hz.

4.3.6 Análisis morfológico

Finalmente, se llevó a cabo la caracterización morfológica en compactos sinterizados a 1100°C que no habían sido sometidos a tratamientos superficiales adicionales, con el propósito de conocer su morfología y su composición química. Para ello se empleó un microscopio digital con la capacidad de aplicar aumentos que van desde 20x hasta 6000x y un analizador elemental con la capacidad de detectar longitudes de onda en un rango que va desde 185 hasta 960 nm.

A través de las micrografías, se pudieron observar la gran cantidad de defectos y porosidad que presentaban los compactos, *figuras 4.27-4.31*, acentuándose en los compósitos y con una tendencia a incrementar a medida que creció la heterogeneidad en la composición. Esto se debe principalmente a que las manganitas precursoras poseen un coeficiente de dilatación térmica diferente, generando una gran cantidad de defectos y una elevada porosidad durante el proceso de sinterización, teniendo como consecuencia que la configuración que poseía menor homogeneidad en su composición las presentara en mayor medida. Adicionalmente, se observa que la manganita precursora LCaSM presenta un tamaño de grano mayor al mostrado por LSMCr. Este fenómeno se repite en los compósitos, donde a un mayor tamaño de grano le corresponde una proporción mayor de LCaSM hasta llegar al compósito 25:75, donde el tamaño medio de partícula sufre un ligero incremento, tabla 4.6. Por otro lado, la forma irregular, el tamaño y la elevada distribución del tamaño de los granos presentados por todos los compactos son principalmente atribuidos al procesamiento por mecano-síntesis.

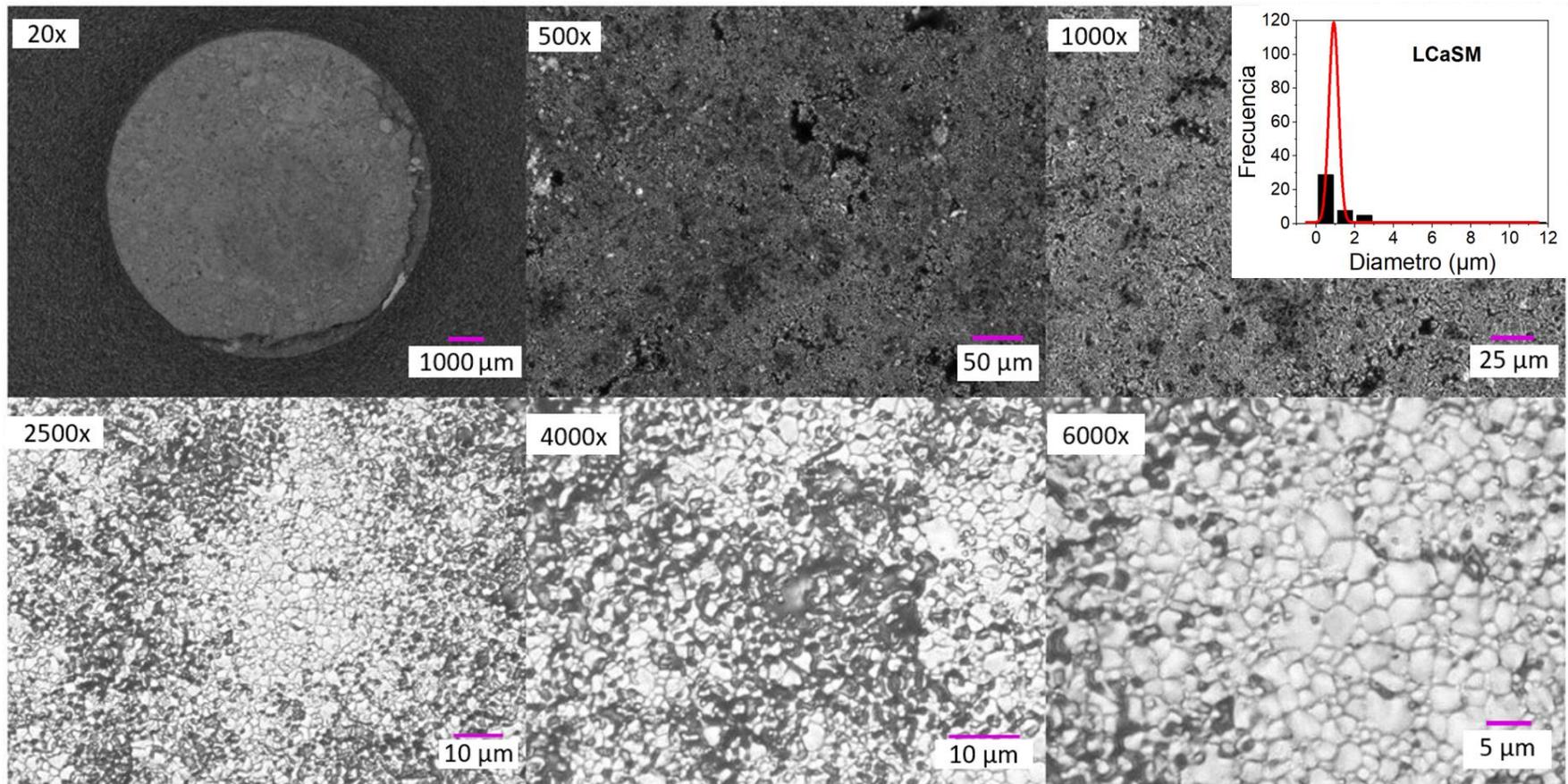


Figura 4.27 Micrografías con aumentos de 20x, 500x, 1000x, 2500x, 4000x y 6000x de un compacto de LCaSM sinterizado a 1100°C durante 4h.

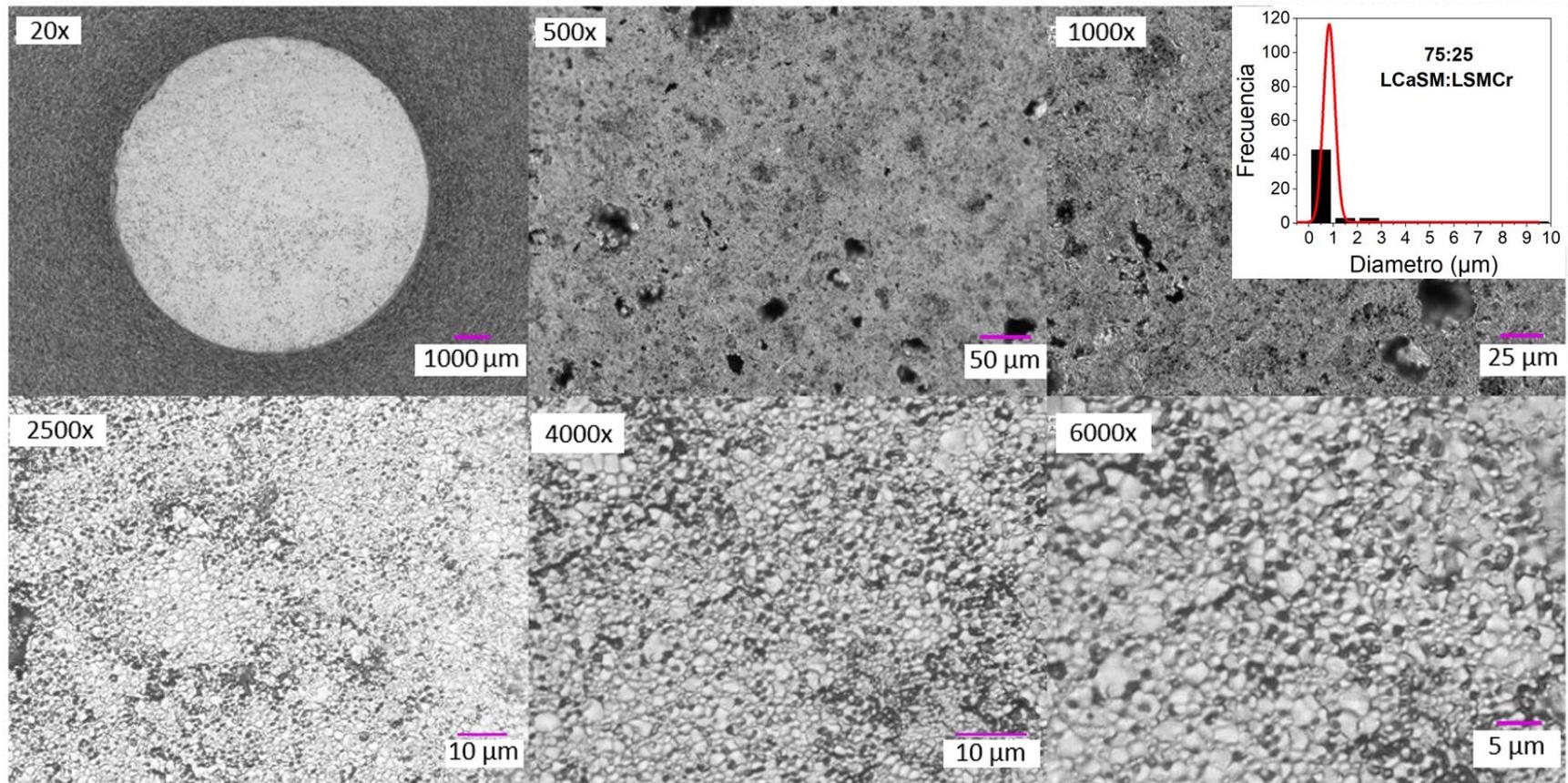


Figura 4.28 Micrografías con aumentos de 20x, 500x, 1000x, 2500x, 4000x y 6000x de un compacto compuesto de LCaSM:LSMCr con una proporción de 75-25, sinterizado a 1100°C durante 4h.

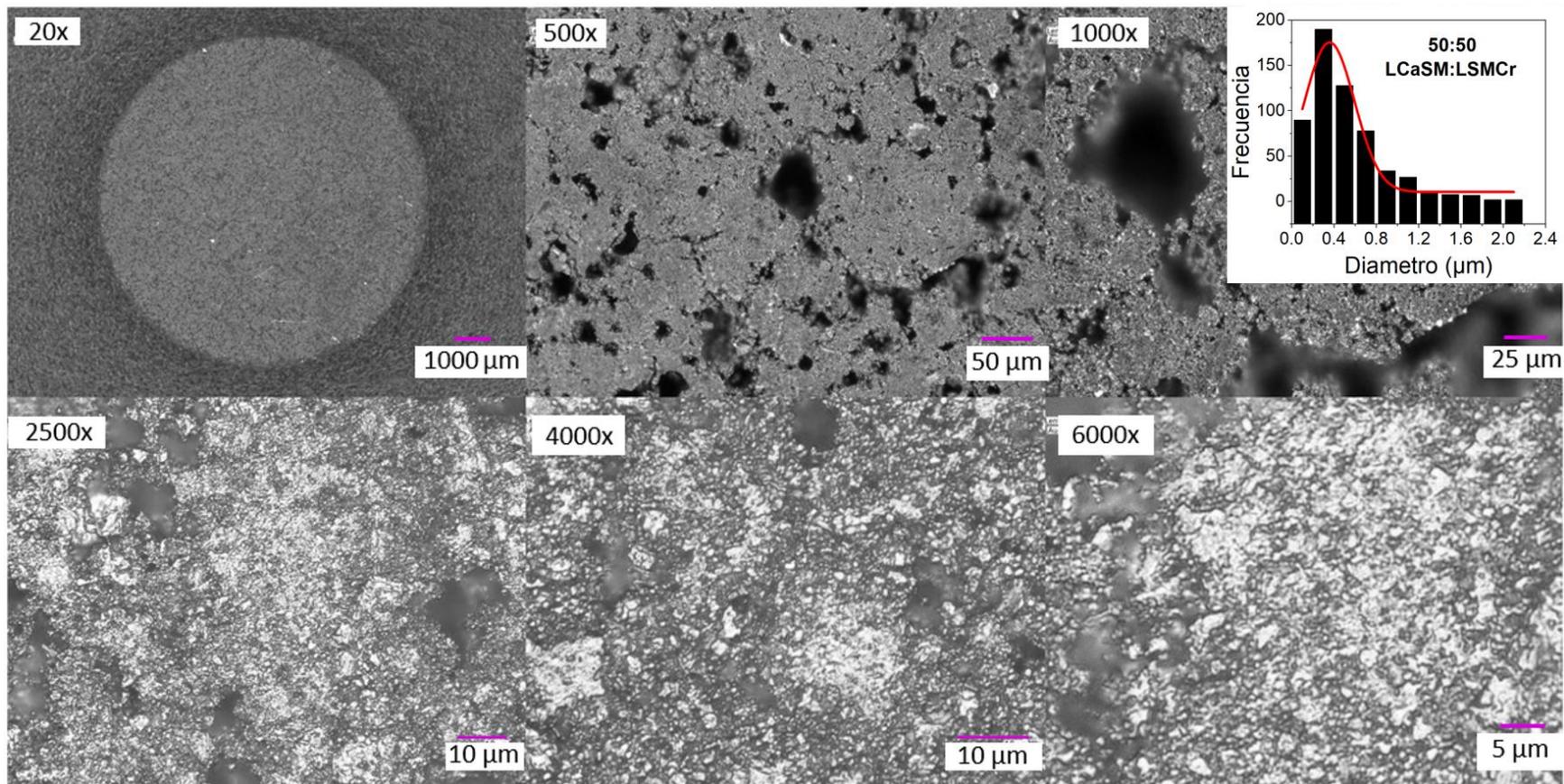


Figura 4.29 Micrografías con aumentos de 20x, 500x, 1000x, 2500x, 4000x y 6000x de un compacto compuesto de LCaSM:LSMCr con una proporción de 50-50, sinterizado a 1100°C durante 4h.

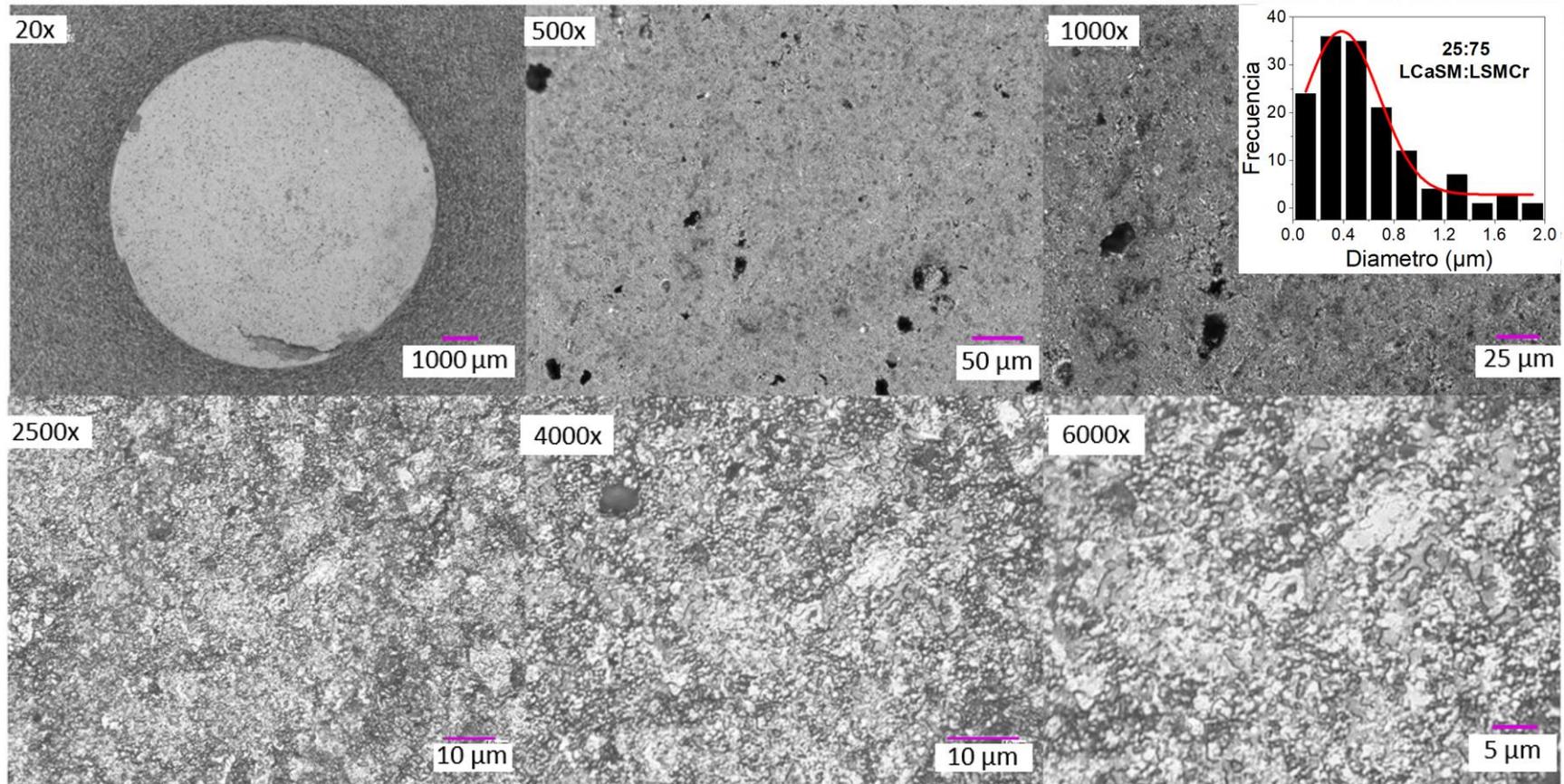


Figura 4.30 Micrografías con aumentos de 20x, 500x, 1000x, 2500x, 4000x y 6000x de un compacto compuesto de LCaSM:LSMCr con una proporción de 25:75, sinterizado a 1100°C durante 4h.

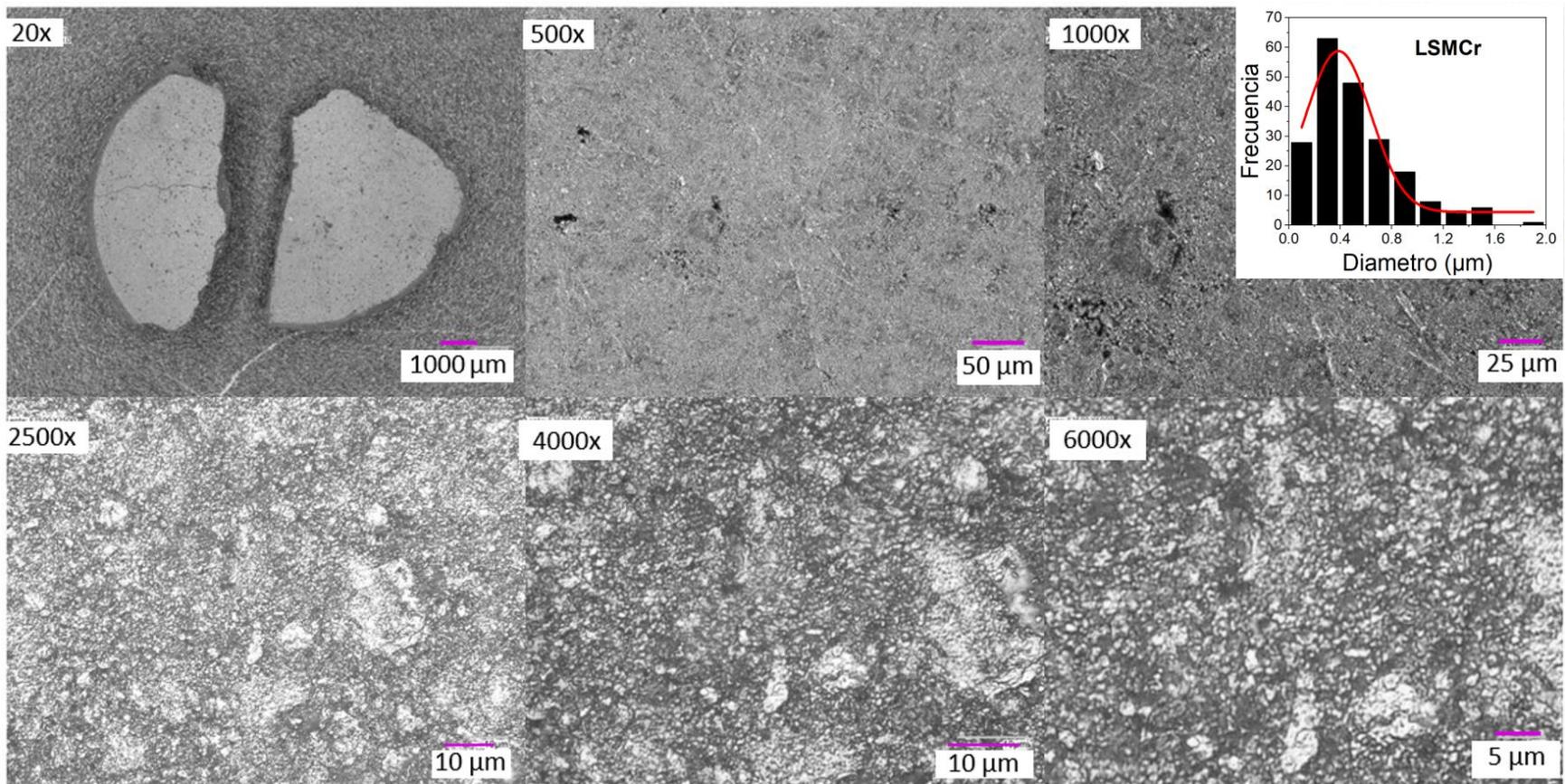


Figura 4.31 Micrografías con aumentos de 20x, 500x, 1000x, 2500x, 4000x y 6000x de un compacto de LSMCr sinterizado a 1100°C durante 4h.

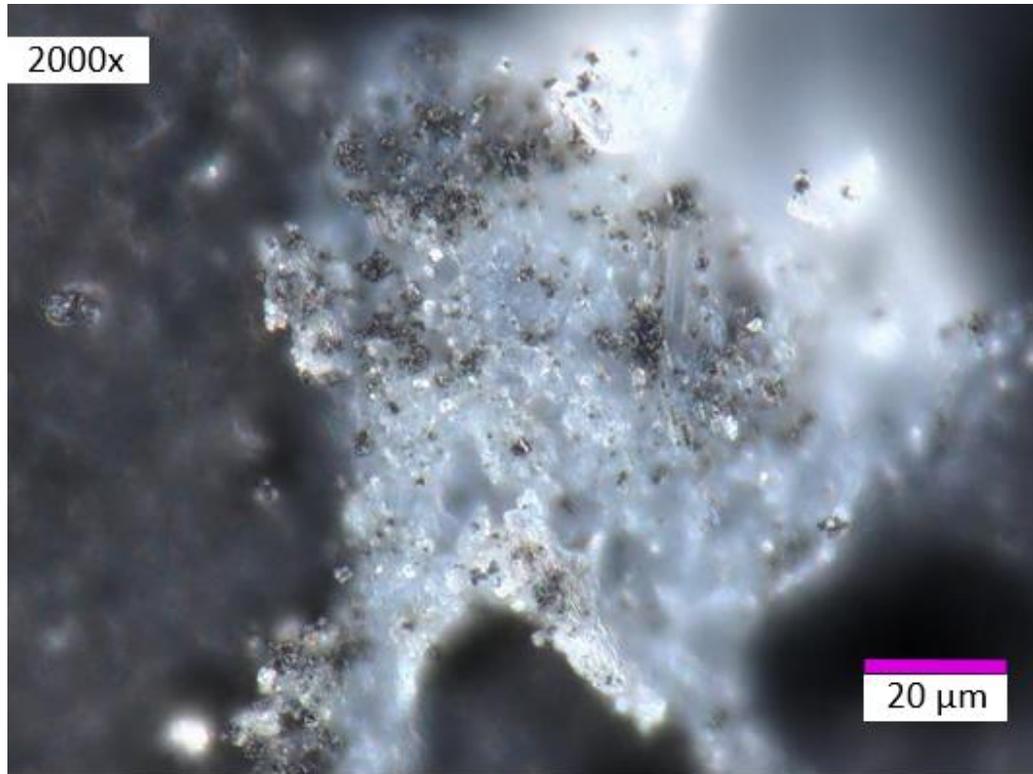


Figura 4.32 Impurezas de SiO_2 y Fe en los compactos compósitos de LCaSM:LSMCr con una proporción de 75:25, 50:50, respectivamente, sinterizados a 1100°C durante 4h.

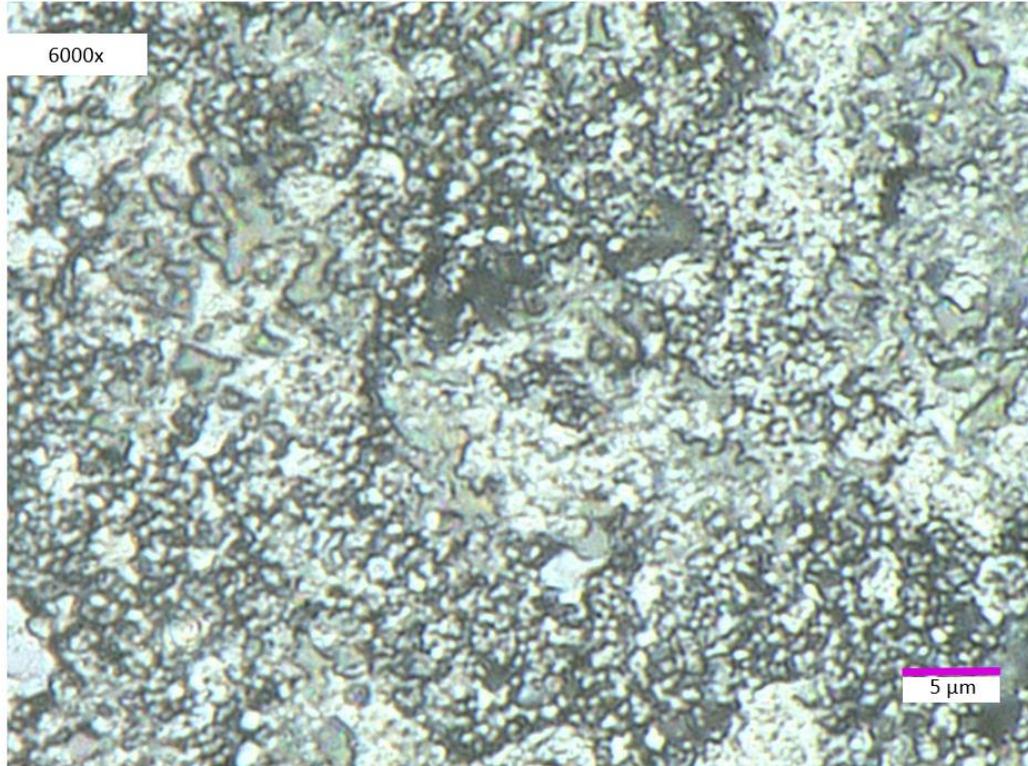


Figura 4.33 Micrografía del compacto compuesto de LCaSM:LSMCr con una proporción de 25:75 a 6000x magnificaciones, sinterizado a 1100°C durante 4h.

Adicionalmente, se llevó a cabo un análisis elemental de los compactos con el propósito de verificar la composición química de las fases obtenidas, así como, analizar la presencia de impurezas y defectos. El análisis cualitativo se realizó en forma de red, de tal forma que se hiciera un barrido de 25 puntos en un área determinada con la intención de obtener un valor más representativo, como se observa en las *figuras 4.34, 4.35 y 4.36*. De acuerdo a la información obtenida y sintetizada en la *tabla 4.7*, se observa una similitud entre los datos experimentales y los valores estequiométricos. Igualmente, de forma general se aprecia que el contenido de los elementos dopantes tales como Ca, Sr y Cr se corresponde a la proporción de LCaSM y LSMCr en los compósitos 75:25, 50:50 y 25:75, respectivamente, únicamente existiendo una ligera discordancia entre lo esperado y lo observado entre los compósitos 50:50 y 25:75.

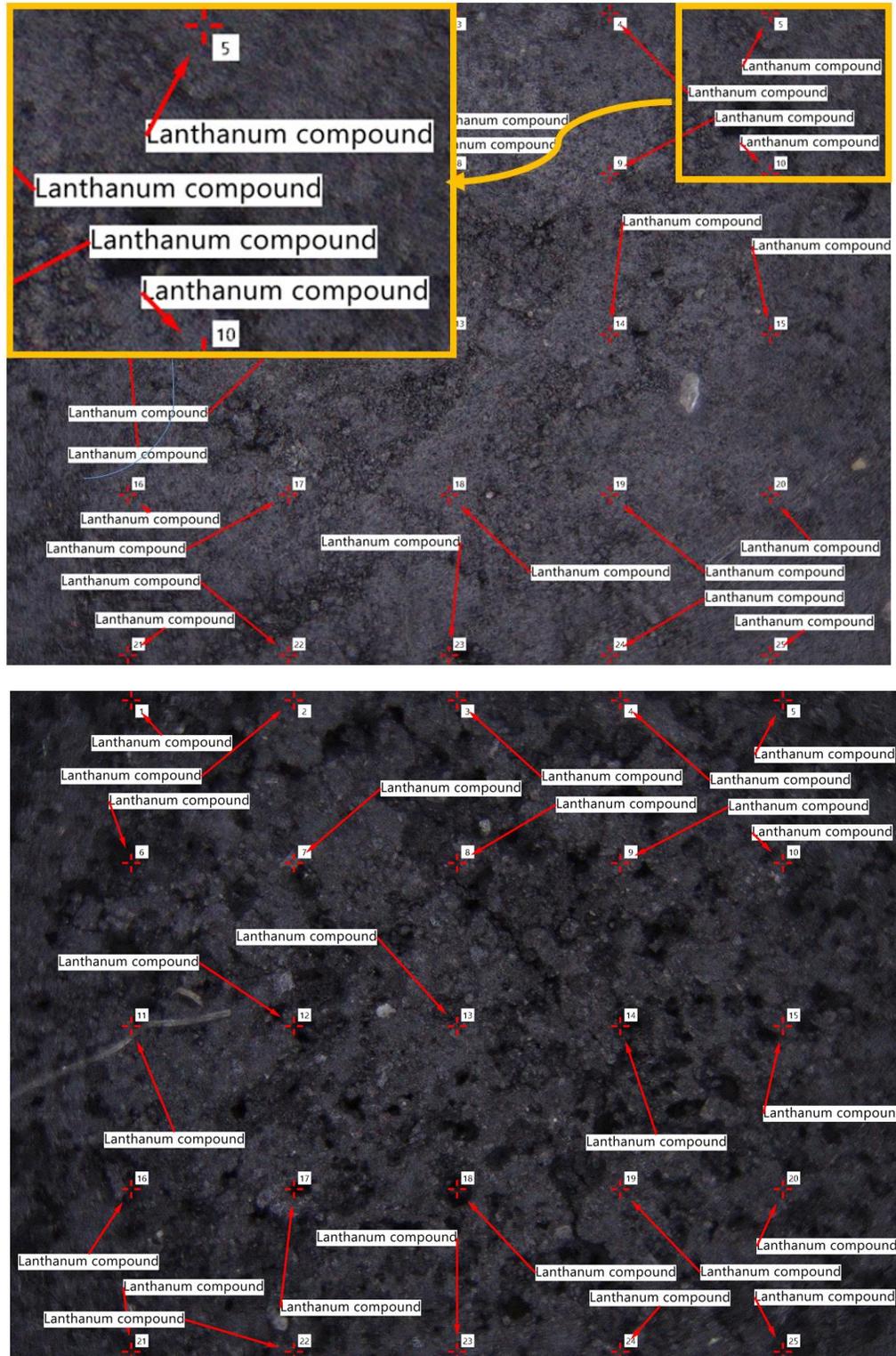


Figura 4.34 Análisis químico del compacto LCaSM y el compuesto 75:25, sinterizados a 1200°C durante 4h.

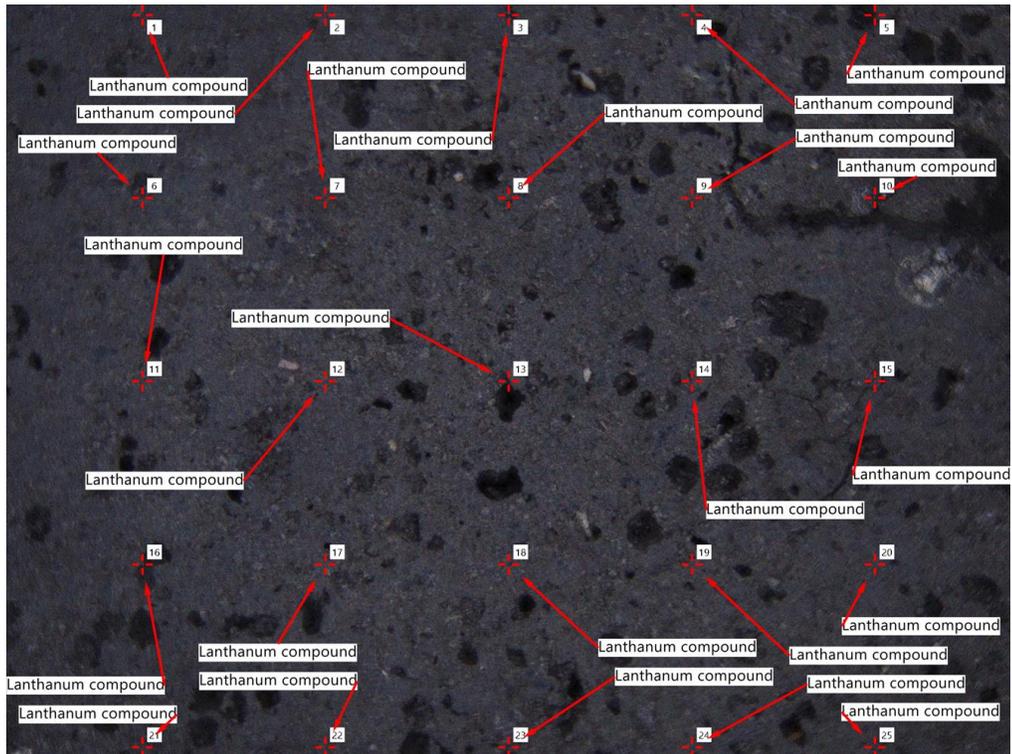
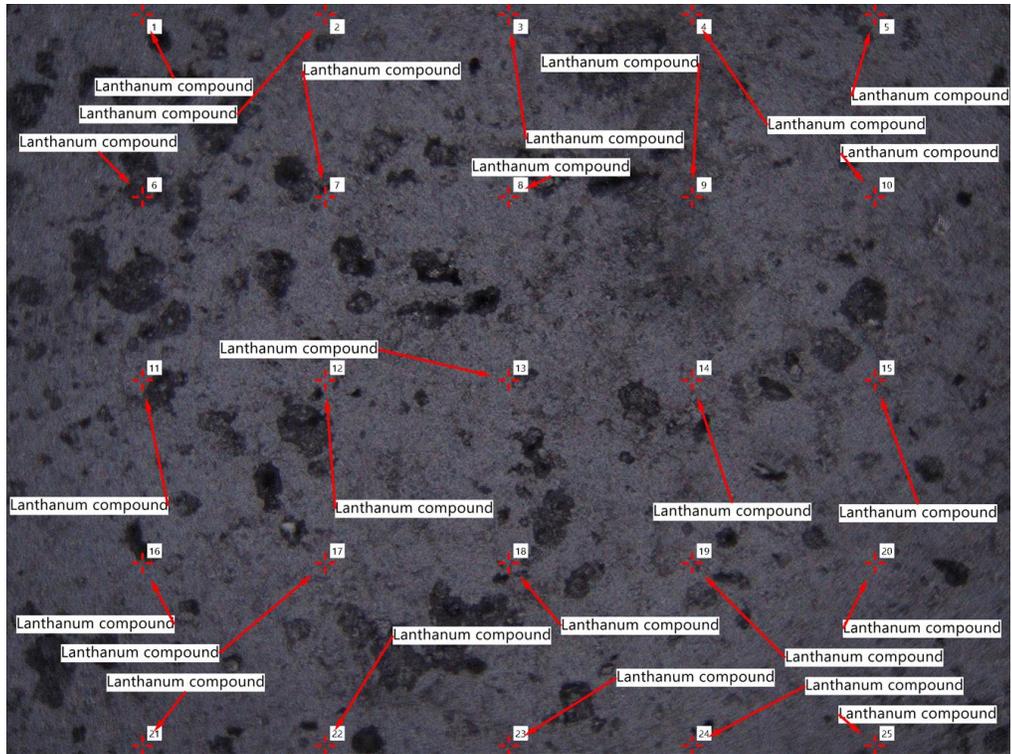


Figura 4.35 Análisis químico de los compactos de los compósitos 50:50 y 25:75, sinterizados a 1200°C durante 4h.

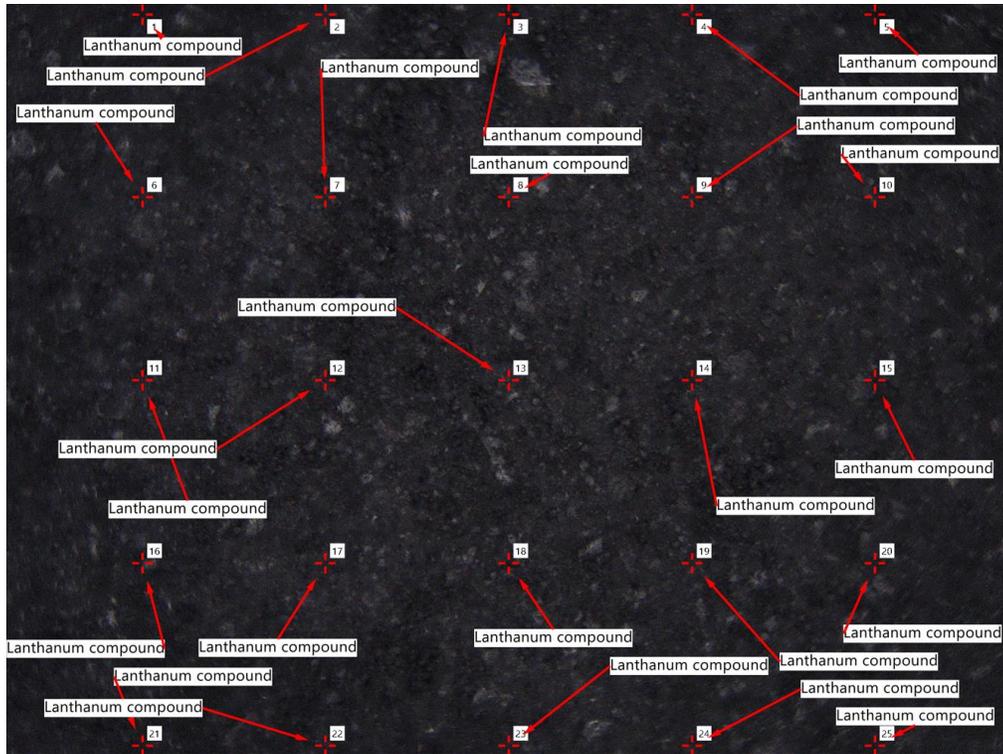


Figura 4.36 Análisis químico del compacto LSMCr, sinterizado a 1200°C durante 4h.

Tabla 4.6 Valores de tamaño medio de partícula (X_c) y desviación del tamaño de partícula de los compactos LCaSM, LSMCr y los compósitos de LCaSM-LSMCr en una proporción de 75:25, 50:50 y 25:75, sinterizados a 1100°C.

	X_c (μm)	σ (μm)
LCaSM	0.917	0.290
75:25	0.837	0.280
50:50	0.356	0.236
25:75	0.385	0.297
LSMCr	0.386	0.297

En la *figura 4.32* se observan impurezas que fueron identificadas a partir del microscopio digital a magnificaciones de 2000x y 1000x. A través del análisis elemental se identificó que su composición química correspondía a los elementos silicio y hierro, respectivamente. La contaminación de hierro sucedió durante la recuperación de los polvos de los viales de acero inoxidable, mientras que el origen de la impureza de silicio tuvo su origen a partir de un residuo de polvo que se encontraba en el compacto durante el proceso de sinterizado.

Tabla 4.7 Valores obtenidos del análisis elemental en porcentaje molar de los compactos LCaSM, LSMCr y los compósitos de LCaSM-LSMCr en una proporción 75:25, 50:50 y 25:75, sinterizados a 1100°C.

	LCaSM	75:25	50:50	25:75	LSMCr
La	11.9%	15.3%	17.5%	17.2%	18.5%
Ca	3.8%	1.8%	0.3%	0%	0%
Sr	1.2%	1.6%	3.4%	2.3%	6.6%
Mn	16.6%	13%	13.8%	10.7%	12.6%
Cr	0%	9%	9.5%	5.3%	9%
O	66.5%	59.2%	55.2%	64.4%	53.3%

Por su parte, en la *figura 4.33* se hace énfasis en una micrografía de un compacto de un compósito con proporción 25:75 de LCaSM y LSMCr, respectivamente, donde se observan distintas regiones que podrían indicar la presencia de sinterización en estado líquido. Sin embargo, no se apreció variación alguna en las propiedades que no se correlacionara con los demás compactos analizados.

De acuerdo a los resultados obtenidos a partir análisis morfológico y elemental, se confirmó la forma irregular y el tamaño de orden nanométrico y micrométrico de los granos, así como se corroboró la baja densificación y elevada porosidad de los compactos. Adicionalmente, a través del análisis cualitativo elemental se confirmó la formación de las manganitas de lantano y la incorporación de los elementos dopantes en las mismas.

Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos y de su posterior análisis se llegaron a las siguientes conclusiones:

- Se sintetizaron exitosamente manganitas dopadas de los sistemas $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ (LCSM) y $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}$ (LSMCr) a partir de molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico a $1200\text{ }^\circ\text{C}$, donde a través de la caracterización de su estructura cristalina empleando DRX, se identificaron las fases COD 152-1096, *Pbnm* y COD 153-3730, *R3c*, respectivamente.
- Se obtuvieron compósitos a partir de las manganitas sintetizadas en proporciones en peso de LCSM y LSMCr de 75:25, 50:50 y 25:75, empleando un molino de alta energía y metalurgia de polvos convencional para la obtención de pellets o compactos sinterizados.
- A través de magnetometría de muestra vibrante se caracterizaron magnéticamente los compósitos, donde todos los compactos obtenidos, e independientemente de la proporción de manganita precursora, presentaron un comportamiento ferromagnético suave. Además, los resultados obtenidos de la magnetización específica a 18 KOe de los compósitos 75:25, 50:50 y 25:75 conformados por LCaSM:LSMCr fueron 35.91, 27.08 y 22.67 emu/g, respectivamente, aumentando a medida que el contenido de LCaSM también lo hacía.
- Los compactos compósitos sinterizados no presentaron variaciones en su estructura cristalina. Por otro lado, la coercitividad, magnetización remanente y magnetización específica a 18 kOe presentaron una tendencia a disminuir a medida que aumentó la temperatura de sinterización.
- Por medio de las pruebas dieléctricas a temperatura ambiente se obtuvieron valores de permitividad relativa entre 10^{14} y 10^6 en un rango de 10^2 y 10^8 Hz, mientras que las pérdidas dieléctricas correspondieron a valores entre 10^4 y 1 en el mismo rango de frecuencia, concluyendo que los materiales ensayados no se comportan como materiales ferroeléctricos.
- A través de la caracterización eléctrica de los compósitos conformados por LCaSM:LSMCr, se observó que poseen estabilidad en la conducción eléctrica en frecuencias que van desde 10^2 hasta 10^8 Hz, siendo más elevada cuanto mayor contenido de LCaSM posean. Adicionalmente, todos los compósitos presentaron un mecanismo de conducción iónica en las pruebas de resistividad realizadas con temperatura. El mecanismo de conducción mostrado fue provocado por el desbalance electrónico generado por el dopaje tipo p debido a la sustitución de átomos con menor número de electrones de valencia que el huésped, creando nuevos huecos que a su vez permitieron el aumento en la

movilidad de los iones y por consiguiente, aumentar el carácter iónico de su mecanismo de conducción.

- Mediante las pruebas magnetorresistivas a temperatura ambiente de los compósitos a diferentes frecuencias y campos magnéticos, se obtuvieron valores entre -1 y 4% en un rango de ± 18 kOe, donde de 0 a ± 5 kOe se presentó una tendencia creciente de la resistividad, mientras que a campos de mayor magnitud la tendencia fue opuesta. Si bien los tres compósitos siguieron la misma tendencia, lo hicieron con diferente magnitud, mientras que el compósito 25:75 alcanzó valores máximos de resistividad superiores a 4%, las manganitas 75:25 y 50:50 se mantuvieron apenas por encima y debajo de 3.5%, respectivamente, todas a ± 5 kOe. En contraparte, el compósito 25:75 obtuvo valores ligeramente menores 0% en un campo externo de ± 18 kOe, mientras que las manganitas compósitas restantes mostraron valores apenas por debajo de -1% en el mismo campo aplicado. Adicionalmente, se observó que a medida que la frecuencia del flujo de electrones aplicado era mayor, la resistividad tendía a disminuir.
- En contraste a lo presentado en la hipótesis, el incremento de la resistividad de los compactos, incluyendo las manganitas precursoras y sus compósitos, fue inferior al 10% esperado. Si bien, el efecto de las líneas del campo magnético redujeron la movilidad del electrón itinerante, también influyeron en la alineación de los espines de los electrones. De este modo, se generaron dos fenómenos, uno que reducía la movilidad y otro que la favorecía, derivando en un incremento en la resistividad menor de lo esperado.
- A través del análisis elemental de los compósitos se corroboró la formación de manganitas de lantano, así como la incorporación de los elementos dopantes en ellas.
- Mediante el análisis de los datos aportados por la caracterización morfológica se obtuvieron valores de tamaño medio de partícula correspondientes a 0.837, 0.356 y 0.385 μm para los compósitos 75:25, 50:50 y 25:75, respectivamente. Proporciones expresadas de acuerdo a la relación LCaSM:LSM_{Cr}, donde un mayor contenido de LCaSM estuvo acompañado de un tamaño de grano mayor, mientras que un mayor porcentaje de la manganita LSM_{Cr} derivó en uno menor.

Referencias

- Akça, G., Çetin, S. K., & Ekicibil, A. (2020). Composite $x\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3 / (1-x)\text{La}_{0.7}\text{Te}_{0.3}\text{MnO}_3$ materials: magnetocaloric properties around room temperature. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 6796-6808. doi:10.1007/s10854-020-03238-5.
- Akça, G., Çetin, S. K., & Ekicibil, A. (2020). Magnetic and magnetocaloric properties of $0.5\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3 / 0.5\text{La}_{0.7}\text{Te}_{0.3}\text{MnO}_3$ composite. *Cumhuriyet Science Journal*, 41(1), 144-151. doi:10.17776/csj.619932.
- Anderson, P. W. (1950). Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction. *American Physical Society*, 79(2), 350-356. doi:10.1103/PhysRev.79.350.
- Askeland, D. R., & Wright, W. J. (2017). *Ciencia e ingeniería de materiales*. D.F. Cengage Learning Editores S.A. de C.V.
- Atanasov, R., Brinza, E., Bortnic, R., Hirian, R., Souca, G., Barbu-Tudoran, L., & Deac, L. G. (2023). Magnetic and Magnetocaloric Properties of Nano- and Polycrystalline Bulk Manganites $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{(0.3-x)}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.25$). *Magnetochemistry*, 9(170). doi:10.3390/magnetochemistry9070170.
- Bhame, S. D., Fagnard, J. F., Pekala, M., Vanderbemden, P., & Vertruyen, B. (2012). $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3 / \text{Mn}_3\text{O}_4$ composites: Does an insulating secondary phase always enhance the low field magnetoresistance of manganites? *Journal of Applied Physics*, 111(6). doi:10.1063/1.3694664.
- Bolarín-Miró, A. M., Pedro-García, F., Rosales-González, O., & Sánchez-De Jesús, F. (2024). Synergistic Magnetocaloric Effect in Composite Materials Based on Mixed Doped Lanthanum Manganites. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 37, 469-472. doi:10.1007/s10948-024-06709-6.
- Bolarín-Miró, A. M., Taboada-Moreno, C. A., Cortés-Escobedo, C. A., Rosales-González, O., Torres-Villaseñor, G., & Sánchez-De Jesús, F. (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). doi:10.1007/s00339-020-03555-w.
- Cabeza, O., Long, M., Severac, C., Bari, M. A., Murihead, C. M., Francesconi, M. G., & Greaves, C. (1999). Magnetization and resistivity in chromium doped manganites. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11(12), 2569-2578. doi:10.1088/0953-8984/11/12/011.

- Callister, W. D. (1995). *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Reverté S.A.
- Chamé Fernández, K. (2013). *Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Magnéticas*. [Tesis de licenciatura]. Centro de Investigaciones en Óptica, A.C.
- Chaudhary, V., Chen, X., & Ramanujan, R. (2019). Iron and manganese based magnetocaloric materials for near room temperature thermal management. *Progress in Materials Science*, 100, 64-98. doi:10.1016/j.pmatsci. 2018.09.005.
- Cho, S. J., Uddin, M. J., & Alaboina, P. (2017). Review of Nanotechnology for Cathode Materials in Batteries. En Rodríguez Martínez, L. M., & Noshin, O. *Emerging Nanotechnologies in Rechargeable Energy Storage Systems* (págs. 83-127). Elsevier.
- Caetano, M. J. (s.f.). *Moldeo por Transferencia*. Obtenido de Ciência e Tecnologia da Borracha: <https://www.ctborracha.com/moldeo-por-transferencia/>.
- Cruz Moreno, L. Y. (2021). *Efecto del dopaje con Sr²⁺ en el comportamiento magnetocalórico de LaMnO₃*. [Tesis de Licenciatura]. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- Cruz Ortiz, C. I. (2019). *Producción y caracterización de nanopolvos fotoluminiscentes de ZrO₂:Sm³⁺ obtenidos mediante el método de poliol*. [Tesis de Licenciatura]. Universidad Tecnológica de la Mixteca.
- Dagotto, E., Hotta, T., & Moreo, A. (2001). Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation. *Physics reports*, 344, 1-153. doi:10.1016/S0370-1573(00)00121-6.
- Danjela, K., Marko, H., Janez, H., Slavko, B., & Drago, K. (2000). Phases in the LaMnO₃±δ–SrMnO₃–δ–LaAlO₃ system. *Materials Research Bulletin*, 35(14-15), 2525-2544. doi:10.1016/S0025-5408(00)00463-3.
- Edil da Costa, C., Velasco López, F., & Torralba Castelló, J. M. (2000). Materiales compuestos de matriz metálica. II parte. Métodos de procesado y consolidación de MMCs reforzados con partículas. *Revista de Metalurgia*, 36, 193-197. doi: 10.3989/revmetalm.2000.v36.i3.571.
- Efrat, O., & Aharon, G. (2013). The magneto-caloric properties of La_{0.7}Ca_{0.11}Sr_{0.19}MnO₃ nanoparticles prepared by a one-step, nonaqueous synthesis. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 331, 45-52. doi:10.1016/j.jmmm.2012.10.005.

- El Boukili, A., Mounkachi, O., Hamedoun, M., Lachkar, P., Hlil, E. K., Benyoussef, A., & Ez-Zahraouy, H. (2021). A study of structural, magnetic and magnetocaloric properties of $(1-x)\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3/x\text{Mn}_2\text{O}_3$ composite materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 859. doi:10.1016/j.jallcom .2020.158392.
- Elghoul, A., Krichene, A., Chniba Boudiadaa, N., & Bouielben, W. (2018). 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), 12723-12730. doi:10.1016/j.ceramint.2018.04.075.
- Esposito, S. (2019). "Traditional" Sol-Gel Chemistry as a Powerful Tool for the Preparation of Supported Metal and Metal Oxide Catalysts. *Materials*, 12(4). doi:10.3390/ma12040668.
- Ewas, A. M., & Hamad, M. A. (2017). 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), 7660-7662. doi:10.1016/j.ceramint.2017.03.063.
- Franco, B. C., Gaudisson, T. G., Ammar, S., Bolarín, A. M., & Sánchez De Jesús, F. (2014). Magnetic Properties of Nanostructured Spinel Ferrites. *IEEE Transactions on Magnetics*, 50(4). doi:10.1109/TMAG.2013. 228 3875.
- Franco, V., Blázquez, J., Ipus, J., Law, J., Moreno, L., & Conde, A. (2018). Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices. *Progress in Materials Science*, 93, 112-232. doi:10.1016/ j.pmatsci.2017.10. 005.
- Fultz, B. (2020). *Phase Transitions in Materials*. Cambridge University Press.
- Gibin, G., Silvasankara, R. E., & Zhiping, L. (2020). *Fundamentals of Perovskite Oxides Synthesis, Structure, Properties and Applications*. CRC Press. doi:10.1201/9780429351419.
- Gómez-Aleixandre, C., Albella, J. M., Ojeda, F., & Martí, F. J., (2011). Síntesis de materiales cerámicos mediante técnicas químicas en fase vapor (CVD). *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 42 (1), 27-31. doi:10.3989/cyv.2003.v42.i1.653.
- Gozález García, I., Sánchez-De Jesús, F., Cortés-Escobedo, C. A., & Bolarín-Miró, A. M. (2022). Estudio del Comportamiento Magnetocalórico de Manganitas . *XV encuentro de investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales*, 49-52.
- Groover, M. P. (2007). *Fundamentos de manufactura moderna*. McGrawHill.

- Gschneider Jr, K. A., Pecharsky, V. K., & Tsokol, A. O. (2005). Recent developments in magnetocaloric materials. *Reports on Progress in Physics*, 68(6), 1479-1539. doi:10.1088/0034-4885/68/6/R04.
- Heidenreich, B. (2008). Melt Infiltration Process. En Krenkel W., *Ceramic Matrix Composites*, 113-139. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Ho, T. A., Lim, S. H., Tho, P. T., Phan, T. L., & Yu, S. (2017). Magnetic and magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 426, 18-24. doi:10.1016/j.jmmm.2016. 11.050.
- Hong, C. S., Kim, W. S., Chi, E. O., Lee, K. W., & Hur, N. H. (2000). Colossal Magnetoresistance in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$: Comparative Study of Single-Crystal and Polycrystalline Material. *Chemistry of Materials*, 12(11), 3509-3515. doi: 10.1021/cm0003931.
- Hongbo, G., Xi, Z., Huige, W., Yudong, H., Suying, W., & Zhanhu, G. (2013). An Overview of the Magnetoresistance Phenomenon in Molecular Systems. *Royal Society of Chemistry*, 42(23), 5907-5943. doi:10.1039/C3CS60074B.
- Hoyos, J., Chejne, F., Chaves, C., Velásquez, J., & Hill, A. (2006). Principios Termodinámicos De La Refrigeración Magnética. *Dyna*, 95-105.
- Hu, C., Li, F., Qu, D., & Wang, Q. (2014). Developments in hot pressing (HP) and hot isostatic pressing (HIP) of ceramic matrix composites. En Low I. M., *Advances in ceramic matrix composites*, 177-202. Cambridge: Woodhead Publishing. doi: 10.1016/B978-0-08-102166-8.00008-6.
- Jeddi, M., Gharsallah, H., Beiar, M., Bekri, M., Dhahri, E., & Hlil, E. K. (2018). 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(17), 9430-9439. doi:10.1039/C8RA00001H.
- Jeddi, M., Gharsallah, H., Bekri, M., Dhahri, E., & Hlil, E. K. (2020). Improvement of magnetocaloric properties around room temperature in $(1-x)\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3/(x)\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) composite system. *Phase Transitions*. doi:10.1080/01411594.2020.1720678.
- Kallel, N., Hazzez, M., & Ihzaz, N. (2019). Crystal Structure, Magnetic and Electrical Properties of Half-Doped Chromium Manganite $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 32(1). doi:10.1007/s10948-019-4997-4.

- Kallel, N., Kallel, S., Hagaza, A., & Oumezzine, M. (2009). Magnetocaloric properties in the Cr-doped $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganites. *Physica B*, 404(2), 285-288. doi: 10.1016/j.physb.2008.10.049.
- Kiani, A. (2013). *Analysis of metal oxide thin film transistors with high-k dielectrics and source/drain contact metals*. [Tesis de doctorado]: University of Cambridge.
- Lampen, P., Bingham, N. S., Phan, M. H., Kim, H., Osofsky, M., Pique, A., & Srikanth, H. (2013). Impact of reduced dimensionality on the magnetic and magnetocaloric response of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. *Applied Physics Letters*, 102(6). doi: 10.1063/1.4792239.
- Lanthanum Strontium Manganite Cathode Powder for SOFCs*. (s.f.). Recuperado el 19 de 03 de 2024, de fuelcellmaterials: <https://fuelcellmaterials.com/products/powders/cathode-powders/cathode-lanthanum-based/lanthanum-strontium-manganite-20-cathode-powder/>.
- Leonardi, M., Villacampa, M., & Menéndez, J. (2018). Multicomponent mechanochemical synthesis. *Chemical Science*, 9, 2042 - 2064.
- Li, L., Liang, L., Wu, H., & Zhu, X. (2016). One-Dimensional Perovskite Manganite Oxide Nanostructures: Recent Developments in Synthesis, Characterization, Transport Properties, and Applications. *Nanoscale Res Lett*, 11(121). doi:10.1186/s11671-016-1320-1.
- Linha, D. C., Ha, N. T., Duc, N. H., Giang, L. H., Bau, L. V., An, N. M., & Thanh, T. D. (2018). Na-doped $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ compounds exhibiting a large magnetocaloric effect near room temperature. *Physica B: Condensed Matter*, 532, 155-160. doi: 10.1016/j.physb.2017.04.016.
- Lira Hernández, I. A., Bolarín Miró, A. M., Sánchez De Jesús, F., Hernández Cruz, L., & Legorreta García, F. (2011). Mecanosíntesis de manganitas de lantano: Efecto de la relación en peso bolas:polvo. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 31(1), 20-25.
- LlucMartí. (6 de Mayo de 2022). *Spray-Up Process!*. Obtenido de Managing Composites:<https://managingcomposites.com/2022/02/03/spray-up-process/>.
- Lukaszewicz, D. H. J. A., Ward C., & Potter K. D. (2012). The engineering aspects of automated prepreg layup: History, present and future. *Composites Part B: Engineering*, 43(3), 997–1009. doi:10.1016/j.compositesb.2011.12.

- Mahendiran, R., Tiwary, S. K., Raychaudhuri, A. K., & Ramakrishnan, T. V. (1996). Structure, electron-transport properties, and giant magnetoresistance of hole-doped LaMnO_3 systems. *Physical Review B*, 53(6), 3348-3358. doi:10.1103/PhysRevB.53.3348.
- Maignan, A., Martin, C., & Hardy, V. (2007). Colossal magnetoresistance manganites: importance of the cooperative phenomena. *Journal of Materials Chemistry*, 17(48), 5023-2031. doi:10.1039/B709493K.
- Manu, K. M., Raang, L. A., Rajan, T., Gupta, M., & Pai, B. (2016). Liquid Metal Infiltration Processing of Metallic Composites: A Critical review. *Metallurgical and Materials Transactions B-process Metallurgy and Materials Processing Science*, 2799-2819. doi:10.1007/s11663-016-0751-5.
- Mariano. (10 de 03 de 2011). *Moldeo por compresión*. Obtenido de Tecnología De Los Plásticos: <https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2011/10/molde-o-por-compresion.html>.
- Maria, J. P., Kang, X., Floyd, R. D., Dickey, E. C., Guo, H., Guo, J., & Randall, C. A. (2017). Cold sintering: Current status and prospects. *Journal of Materials Research*, 32(17), 3205-3218. doi:10.1557/jmr.2017.262.
- Mellari, S. (2023). Introduction to magnetic refrigeration: magnetocaloric materials. *International Journal of Air-Conditioning and Refrigeration*, 31(5), 1-13. doi:10.1007/s44189-023-00021-z.
- Merchant, A., & Cubuk, E. D. (29 de noviembre de 2023). *Google DeepMind*. Recuperado el 21 de diciembre de 2023, de Millions of new materials discovered with deep learning: <https://deepmind.google/discover/blog/millions-of-new-materials-discovered-with-deep-learning/>.
- Mira, J., Rivas, J., Hueso, L. E., Rivadulla, F., & López Quintela, M. A. (2002). Drop of magnetocaloric effect related to the change from first-to second-order magnetic phase transition in $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1/3}\text{MnO}_3$. *Journal of Applied Physics*, 91(190), 8903-8905. doi:10.1063/1.1451892.
- Mira, J., Rivas, J., Rivadulla, F., Vázquez, C. V., & Quintela, M. A. (1999). Change from first-to second-order magnetic phase transition in $\text{La}_{2/3}(\text{Ca,Sr})_{1/3}\text{MnO}_3$ perovskites. *Physical Review B*, 60(5), 2998-3001. doi:10.1103/PhysRevB.60.2998.

- Mohamed, Z., Tka, E., Dhahri, J., & Hlil, E. K. (2015). Short range ferromagnetic order in $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.16}\text{Ca}_{0.17}\text{MnO}_3$ perovskite manganite. *Journal of Alloys and Compounds*, 619, 520-526. doi:10.1016/j.jallcom.2014.08.119.
- Montes de Oca, J., González, H. J., Solis, E., Moreno, J., & Muñoz-Saldaña, J. (2009). Aplicación de un recubrimiento de TiAlN para el incremento de la resistencia al desgaste de una compuerta de paso fabricada en acero T9. *Revista Mexicana de Física*, 55(5), 378-386.
- Moshfegh, A. Z. (2004). Pvd growth method: Physics and technology. *Physics and Technology of Thin Films*, 28-53.
- Moya, X., Hueso, L. E., Maccherozzi, F., Tovstolytkin, A. I., Podyalovskii, D. I., Ducati, C., & Mathur, N. D. (2012). Giant and reversible extrinsic magnetocaloric effects in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ films due to strain. *Nature Materials*, 12, 52-58. doi:10.1038/nmat3463.
- Nickel, J. (1995). Magnetoresistance Overview. *ComputerPeripheralsLaboratory*.
- Nisha, P., Pillai, S. S., & Varm, M. R. (2012). 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 Sciences*, 14(1), 40-47. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2011.10.013.
- Ojeda, F., Marti, F. J., & Albella, J. M. (1988). Preparación de recubrimientos cerámicos mediante técnicas de CVD. *Boletín de la sociedad española de Cerámica y Vidrio*, 37(6), 447-453.
- Panwar, N., Coondoo, I., Sen, V., & Agarwal S. K., (2011). Structural, Morphological, Magneto-Transport and Thermal Properties of Antimony Substituted $(\text{La,Pr})_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ Perovskite Manganites. En Sikalidis C. (Ed.), *Advances in Ceramics – Electric and Magnetic Ceramics, Bioceramics and Environment* (pp. 307-328), InTech. doi:10.5772/22762.
- Pecharsky, V. K., & Gschneidner Jr., K. A. (1999). Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200, 44-56. doi:10.1016/S0304-8853(99)00397-2.
- Pecharsky, V. K., & Gschneidner Jr, K. A. (2006). Advanced magnetocaloric materials: What does the future hold?. *International Journal of Refrigeration*, 29, 1239-1249. doi:10.1016/j.ijrefrig.2006.03.020.

- Phan, M. H., & Yu, S. (2007). Review of the magnetocaloric effect in manganite materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308, 325-340. doi: 10.1016/j.jmmm.2006.07.025.
- Phan, M. H., Franco, V., Bingham, N. S., Srikanth, H., Hur, N. H., & Yu, S. C. (2010). Tricritical point and critical exponents of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.25$) single crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 508(2), 238-244. doi: 10.1016/j.jallcom.2010.07.223.
- Phan, M. H., Yu, S. C., & Hur, N. H. (2005). Excellent magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.25$) single crystals. *Applied Physics Letters*, 86(7). doi:10.1063/1.1867564.
- Phan, T. L., Tran, Q. T., Thanh, P. Q., Yen, P. D., Thanh, T. D., & Yu, S. C. (2014). 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 Communications*, 184, 40-46. doi:10.1016/j.ssc.2013.12.032.
- Phan, T. L., Zhang, Y. D., Zhang, P., Thanh, T. D., & Yu, S. C. (2012). Critical behavior and magnetic-entropy change of orthorhombic $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$. *Journal of Applied Physics*, 112(9). doi:10.1063/1.4764097.
- Ptáček, P. (2016). Synthetic Phase with the Structure of Apatite. En Ptacek P. Apatites and their Synthetic Analogues-Synthesis, Structure, Properties and Applications (pp. 177-244), InTech. doi:10.5772/62212.
- Ramírez Rodríguez, Y., Bolarín Miró, A. M., Sánchez De Jesús, F., Cortés Escobedo, C. A., Hernández Cruz, L. E., & Barba Pingarrón, A. (2016). Estructura cristalina y caracterización magnética de $\text{Na}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$ obtenida mediante magnetosíntesis. *Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales*, 184-190.
- Rao, C. N. (1998). *Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides*. World Scientific Publishing.
- Raveau, B., Martin, C., Maignan, A., Hervieu, M., & Mahendiran, R. (2000). Mn-site doping in colossal magnetoresistance manganites. *Physica C: Superconductivity*, 341-348, 711-714. doi:10.1016/S09214534(00)00657-2.
- Reynoso, S. L. (26 de Noviembre de 2018). *WordPress*. Obtenido de Todo en Polímeros: <https://todoenpolimeros.com/procesos-de-moldeo/>.

- Rosas Juárez, J. G. (2019). *Síntesis y caracterización de galato de zinc dopado con cromo (ZnGa₂O₄:Cr³⁺) recubierto con sílice para su posible aplicación en áreas médicas*. [Tesis de licenciatura]: Universidad Autónoma de Baja California.
- Ruíz Aguirre, L. A., & Cano, R. J. (2012). Diseño de equipo de deposición por aspersión pirolítica, para aplicación en celdas solares. [Tesis de maestría]. Centro de investigación en materiales avanzados S.C.
- Salamon, M. B., & Marcelo, J. (2001). The physics of manganites: Structure and transport. *Reviews of Modern Physics*, 73(3), 583-628. doi:10.1103/RevModPhys.73.583.
- Salinas, S. R. (2001). Phase Transitions and Critical Phenomena: Classical Theories. En S. R. Salinas, *Introduction to Statistical Physics*, 235-256. Springer.
- Sánchez-De Jesús, F., Bolarín-Miró, A. M., Cortés-Escobedo, C. A., Valenzuela, R., & Ammar, S. (2014). Mechano-synthesis, crystal structure and magnetic characterization of M-type SrFe₁₂O₁₉. *Ceramics International*, 40(3), 4033-4038. doi:10.1016/j.ceramint.2013.08.056.
- S-de-la-Muela A.M., Cambronero L.E.G., & Ruiz-Román J.M. (2020) Molten Metal Infiltration Methods to Process Metal Matrix Syntactic Foams. *Metals*, 10(1), 149. doi:10.3390/met10010149.
- Silva, J. A., Xavier, M. O., Plaza, E. J., & Campoy, J. C. (2018). A theoretical approach to study the magnetic and magnetocaloric properties in lanthanum manganites. *Journal of Alloys and Compounds*, 766, 248-252. doi:10.1016/j.jallcom.2018.06.198.
- Singh, L., Singh, B., & Saxena, K. K. (2020). Manufacturing techniques for metal matrix composites (MMC): an overview. *Advances in Materials and Processing Technologies*, 1-17. doi:10.1080/2374068X.2020.1729603.
- Singh, S. & Hussain, C. M. (2023). Additive Manufacturing with Functionalized Nanomaterials.
- Smith, W. F., & Hashemi, J. (2006). *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. McGRAW-HILL INTERAMERICANA EDITORES S.A. DE C.V.
- Subrahmanyam, J., & Vijayakumar, M. (1992). Self-propagating high-temperature synthesis. *Journal of Materials Science*, 6249-6273. doi:10.1007/BF00576271.

- Suleiman, B., Zhang, H., Ding, Y., & Li, Y. (2022). Microstructure and mechanical properties of cold sintered porous alumina ceramics. *Ceramics International*, (48), 13531-13540. doi:10.1016/j.ceramint.2022.01.232.
- Sun, W. A., Li, J. Q., Ao, W. Q., Tang, J. N., & Gong, X. Z. (2006). Hydrothermal synthesis and magnetocaloric effect of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$. *Powder Technology*, 166(2), 77-80. doi:10.1016/j.powtec.2006.05.015.
- Taboada Moreno, C. A. (2020). *Comportamiento magnetocalórico de manganitas de lantano-calcio dopadas con estroncio*. Pachuca de Soto, [Tesis de Maestría], Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- Taboada Moreno, C. A. (2023). *Efecto del dopaje en las propiedades magnetocalóricas de manganitas de lantano*. [Tesis de doctorado], Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- Taboada Moreno, C. A., Ramírez Ramírez, D., Bolarín Miró, A. M., Sánchez De Jesús, F., Cortés, C. A., & Ramírez Cardona, M. (2019). Propiedades magnetocalóricas y estructurales de la manganita de lantano dopada con calcio ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $0 \leq x \leq 0.4$). *Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales*, 6(6), 101-107. doi:10.29057/aactm.v6i6.5007.
- Taboada-Moreno, C. A., Sánchez-De Jesús, F., Pedro-García, F., Cortés-Escobedo, C. A., Betancourt-Cantera, J. A., Ramírez-Cardona, M., & Bolarín-Miró, A. M. (2019). 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(165887). doi: 10.1016/j.jmmm.2019.165887.
- Thanh, T. D., Linh, D. C., Mahn, T. V., Phan, T. L., & Yu, S. C. (2016). 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 Transactions on Magnetics*, 52(7), 1-4. doi:10.1109/TMAG.2016.2539204.
- Thanh, T. D., Phan, T. L., Van Chien, N., Manh, D. H., & Yu, S. C. (2014). 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, 1-4. doi: 10.1109/TMAG.2013.2288410.
- Trigo, S. (2019). *Entalpía y entropía: Origen y aplicación*. ResearchGate.
- Tsymbal, E. Y. (2001). Perspectives of giant magnetoresistance. *Solid State Physics*, 113-237. doi:10.1016/S0081-1947(01)80019-9.

- Wang, J., Fan, H., Hu, B., & Jiang, H. (2019). Enhanced energy-storage performance and temperature-stable dielectric properties of $(1-x)(0.94\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3)-x\text{Na}_{0.73}\text{Bi}_{0.09}\text{NbO}_3$ ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30. doi:10.1007/s10854-018-0522-y.
- Yang, M.F.M., Hamid, H., & Abdullah, A.M. (2018). Potential Use of Cellulose Fibre Composites in Marine Environment. En Öchsner, A. (Ed.), *Engineering Applications for New Materials and Technologies. Advanced Structured Materials 85* (pp. 25-55). Springer, Cham. doi:10.1007/978-3-319-72697-7_3.
- Zapata Farfan, J. (2015). *Instrumentación del fenómeno de magnetorresistencia en ferromagnéticos suaves*. México, [Tesis de Maestría], Dirección General de Bibliotecas. Obtenido de <http://132.248.9.195/ptd2015/junio/0731074/Index.html>.
- Zawawi, R. A., Khairulzaman, N. N., Shamsuddin, S., & Ibrahim, N. (2018). Comparative Study on Structural, Electrical Transport and Magnetic Properties of Cr-Doped in Charge-Ordered $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ and $\text{Nd}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ Manganites. *International Journal of Engineering & Technology*, 7, 75-79. doi: 10.14419/ijet.v7i4.30.22016.
- Zemansky, M. W., & Dittman, R. H. (1997). *Heat and Thermodynamics*. McGrawHill.
- Zhang, P., Lampen, P., Phan, T. L., Yu, S. C., Thanh, T. D., Dan, N. H., & Phan, M. H. (2013). Influence of magnetic field on critical behavior near a first order transition in optimally doped manganites: the case of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.4$). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 348, 146-153. doi: 10.1016/j.jmmm.2013.08.025.
- Zhao, C. J., Ding, L., HuangFu, J. S., Zhang, J. Y., & Yu, G. H. (2013). Research progress in anisotropic magnetoresistance. *Rare Metals*, 213-224. doi:10.1007/s12598-013-0090-5.