



Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.

*Posgrado*

**Propiedades magnetocalóricas y transiciones de fase en manganitas y aleaciones de SmCoFe**

Tesis que como requisito para obtener el grado de doctor en ciencia de materiales presenta:

**M.C. Luis Andrés Burrola Gándara**

Director de Tesis:

**Dr. José Andrés Matutes Aquino.**

Chihuahua, Chih. México

Febrero del 2015

## Índice

Dedicatoria.....	i
Agradecimientos .....	ii
<b>I.- Resumen .....</b>	<b>1</b>
<b>II.- Introducción.....</b>	<b>3</b>
2.1 Hipótesis .....	4
2.2 Objetivo general.....	4
2.3 Objetivos específicos .....	4
2.4 Antecedentes.....	5
<b>III.- Marco teórico.....</b>	<b>7</b>
3.1 El efecto magnetocalórico.....	7
3.2 Termodinámica del efecto magnetocalórico. ....	9
3.3 Medición del efecto magnetocalórico.....	12
3.4 Los compuestos TR-Co <sub>2</sub> .....	14
3.5 Las manganitas R <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> .....	15
3.6 Distorsión Jahn-Teller.....	16
3.7 Refrigeración magnética.....	17
3.8 Capacidad refrigerativa.....	20
3.9 Transiciones de fase magnética.....	20
3.10 Criterio Banerjee.....	21
3.11 Curva universal de entropía magnética.....	21
3.12 Criterio de la teoría del campo medio.....	22
<b>IV.- Metodología experimental.....</b>	<b>23</b>
4.1 Preparación de muestras.....	23
4.2 Técnicas experimentales de caracterización .....	26
4.2.1 Difracción de rayos X.....	26
4.2.2 Análisis Rietveld.....	28
4.2.3 Microscopía electrónica de barrido .....	29
4.2.4 Calorimetría diferencia de barrido.....	30
4.2.5 Espectroscopía Raman.....	31
4.2.6 Magnetometría de muestra vibrante .....	32

<b>V.- Resultados y discusión.</b> .....	34
<b>5.1</b> Caracterización de compuestos SmCoFe.....	34
Difracción de rayos X y análisis Rietveld	
Microscopia electrónica de barrido y análisis de composición	
Magnetometría	
Efecto magnetocalórico	
<b>5.2</b> Caracterización de las manganitas del sistema $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ .....	39
<b>5.2.1</b> Sr=0.15 .....	39
Difracción de rayos X y análisis Rietveld	
Microscopia electrónica de barrido y análisis de composición.	
Magnetometría	
Calorimetría diferencial de barrido	
Efecto magnetocalórico	
<b>5.2.2</b> Sr=0.08 .....	58
Difracción de rayos X y análisis Rietveld.	
Microscopia electrónica de barrido y análisis de composición	
Magnetometría	
<b>5.2.3</b> Sr=0.07 .....	60
Difracción de rayos X y análisis Rietveld	
Microscopia electrónica de barrido y análisis de composición	
Magnetometría	
Espectroscopia Raman	
Calorimetría diferencial de barrido	
<b>5.2.4</b> Sr=0.06 .....	69
Difracción de rayos X y análisis Rietveld	
Microscopia electrónica de barrido y análisis de composición	
Magnetometría	
<b>5.2.5</b> Sintonización de la temperatura de Curie en manganitas.....	72
<b>5.3</b> Análisis comparativo de transiciones de fase en materiales magnetocalóricos.....	74
<b>VI.- Conclusiones.</b> .....	78
<b>VII.- Referencias Bibliográficas.</b> .....	80
<b>VIII.- Anexo A.</b> .....	85



*Dedicatoria:*

Dedico este trabajo de tesis a mi familia Mary, Luis y Maricela por ser las personas incondicionales en mi vida.

## *Agradecimientos*

A mis padres por su apoyo, sus palabras de aliento, sus consejos, su cariño, por estar siempre cuando más los he necesitado y ser una inspiración de trabajo y esfuerzo pero sobre todo por ayudarme a ser la persona que soy, por los valores que forman parte de mí y que obtuve gracias a ellos, el respeto, la honestidad, la perseverancia, la responsabilidad, el amor propio y hacia la vida. Por todo eso y más, muchas gracias.

A mi hermana por su respaldo, por ser un ejemplo de lucha y dedicación, por sacar adelante todo lo que se ha propuesto, por su forma de demostrarme su aprecio y cariño que he aprendido a reconocer y valorar, muchas gracias.

A mi tía Lupita Fernández por ser la persona entregada y cariñosa que es, por permitirme un espacio donde vivir y sentirme en casa, por estar pendiente y a su familia: Mi tío Gustavo y mis primos Abraham, Emiliano y Gerardo por hacerme sentir parte de ella.

A mi tío Rubén Gándara por sus palabras de aliento y motivación, por su confianza, además por tener la disposición de prestarme sus pertenencias y así facilitarme la estancia en Chihuahua.

Al Doctor José Matutes por darme la oportunidad de trabajar con él, por compartir sus conocimientos y por hacer de su pasión por la ciencia y el conocimiento una motivación para mí.

A Joselin y a Carlos por tener siempre una gran disposición en su trabajo y ayudarme en la caracterización de mis muestras.

A Gabriel Rojas por ser un gran amigo y por ayudarme en la caracterización por rayos X de mis muestras.

A Daniel Lardizabal y a Pedro Pizá por tomarse el tiempo de discutir sobre mi trabajo en lo relacionado a sus equipos a cargo además de realizar las mediciones de DSC y RAMAN.

## I. Resumen

Se obtuvieron aleaciones por medio de horno de arco eléctrico en atmósfera de Argón para el sistema  $\text{SmCo}_{2-x}\text{Fe}_x$  con composiciones  $x=0$  y  $0.2$  y manganitas del sistema  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  mediante el método de estado sólido a alta temperatura para las composiciones  $x=0.15, 0.08, 0.07$  y  $0.06$ . En ambos sistemas se identificó la fase y la composición química deseada mediante difracción de rayos X (DRX), el análisis Rietveld y microscopía electrónica de barrido. Además, a cada composición estequiométrica le fueron medidas curvas termomagnéticas para identificar transiciones de fase; en especial para las manganitas donde se midieron con diferentes velocidades de barrido de temperatura. También, para las manganitas se midieron curvas de calorimetría diferencial de barrido a diferentes velocidades de temperatura. Se obtuvieron curvas isotérmicas de magnetización a diferentes campos en ambos sistemas para calcular el cambio de entropía magnética y obtener los valores de capacidad refrigerativa, las curvas  $H/\sigma$  vs  $\sigma^2$ , las curvas universales de entropía magnética y la relación de la teoría del campo medio. Se identificaron la fase cúbica  $\text{SmCo}_2$  y la fase secundaria monoclinica  $\text{Sm}_5\text{Co}_2$  al agregar Fe al sistema por difracción de rayos X y análisis químico semicuantitativo. El Fe se sustituye en los sitios del Co en la fase  $\text{SmCo}_2$  como fue comprobado mediante el análisis Rietveld. El compuesto  $\text{SmCo}_2$  de este sistema presenta un cambio de entropía magnética ( $\Delta S_M$ ) máximo a los 175 K debido a una reorientación de espines de la dirección [011] a la [111], este cambio de entropía magnética es mayor (3.61 J/kgK a 1.5 T) a aquel que ocurre para la temperatura de transición ferromagnética-paramagnética (220 K). Se logró el ajuste de la temperatura de Curie a los 300 K para  $x=0.2$  con un  $\Delta S_M(\text{max})= 0.6$  J/kg·K que después de un tratamiento de homogenización (773 K, 4K/min, 50 hrs) cambió a  $\Delta S_M(\text{max})= 0.77$  J/kg·K a 300 K. Esta composición mostró una transición de fase magnética de segundo orden. En el sistema de manganitas las composiciones  $x=0.15, 0.08, 0.07$  y  $0.06$  mostraron ser de fase única mediante DRX y MEB con una estructura ortorrómbica para  $\text{Sr}=0.08, 0.07$  y  $0.06$  y una romboédrica para  $\text{Sr}=0.15$ . En la composición  $x=0.15$  se detectaron dos transiciones una estructural de ortorrómbica a romboédrica (O-R) alrededor de los 246 K y otra a la temperatura de Curie (332 K). Así mismo se observó un pequeño cambio de entropía magnética positivo a la temperatura de la transición O-R y otro a  $T_C$  de 5 J/kg·K (5T). En la muestra  $x=0.07$  fueron detectados modos de vibración Jahn-Teller (JT) mediante espectroscopia Raman y se identificó una transición JT en los termomagnetogramas y mediante calorimetría diferencial de barrido. Se logró el ajuste de  $T_C$  mediante la composición de Sr, las temperaturas obtenidas fueron: 332, 300, 295 y 290 K para las composiciones  $x=0.15, 0.08, 0.07$  y  $0.06$  respectivamente. Se llevó a cabo un análisis para identificar el orden de la transición magnética dada la importancia para el uso de los materiales magnetocalóricos en refrigeración magnética. Se usaron los compuestos  $\text{Sr}=0.15$  y  $\text{Fe}=0.2$  fabricados en este trabajo y se compararon con los compuestos Gd y  $\text{MnFeP}_{0.46}\text{As}_{0.54}$  obtenidos en proyectos del laboratorio de materiales magnéticos



del CIMAV, en los cuales se hicieron los cálculos correspondientes para el cambio de entropía magnética y aquellos correspondientes a los criterios Banerjee, curva universal y teoría del campo medio para obtener el orden de la transición. Los materiales  $\text{SmCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}$ , Gd y  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  presentaron una transición de fase de segundo orden acorde a los tres criterios mientras que el  $\text{MnFeP}_{0.46}\text{As}_{0.54}$  tiene un comportamiento de primer orden acorde al criterio Banerjee, de segundo orden acorde a la teoría del campo medio y una mezcla de primero y segundo orden según la curva universal de entropía magnética.

## II. Introducción.

La sociedad actual considera en gran medida como un factor importante la facilidad de enfriamiento que tiene la tecnología disponible, debido a su uso cotidiano. La relación que guarda el efecto magnetocalórico (EMC) con la refrigeración magnética ha proyectado a esta como una tecnología prometedora y competitiva a las técnicas de expansión y compresión de gas usadas actualmente [Brück et al., 2007].

Además de su significancia científica básica, el EMC es la base del enfriamiento magnético; se prevé su comercialización en el futuro y en lo inmediato puede convertirse en una alternativa de energía eficiente y ambientalmente amigable en comparación con la tecnología de refrigeración por compresión de gas [Pecharsky et al., 2009].

Hasta ahora los refrigeradores de vapor compresión han sido ampliamente usados en aplicaciones de enfriamiento. Sin embargo, el proceso de expansión y compresión de un gas en estos refrigeradores no es muy eficiente ya que el consumo de energía de refrigeración es de un 25% en residencias y de un 15% en el ámbito comercial [Phan y Yu, 2007].

La tecnología de refrigeración magnética (RM) posee varias ventajas sobre la tecnología de compresión y expansión de gas. Primero, la eficiencia de enfriamiento en los refrigeradores magnéticos es más alta (la eficiencia de enfriamiento magnético puede ser alcanzada hasta en un 30-60% del ciclo de Carnot, mientras que la compresión de gas solo en un 5-10%) aun a escala pequeña, permitiendo el desarrollo de productos portables cuyo suministro energético lo provea una batería. Segundo, los refrigeradores magnéticos pueden ser construidos de manera más compacta debido a que estos utilizan materiales sólidos para trabajar. Tercero, la RM no usa gases que dañen la capa de ozono o que provoquen calentamiento global y por consiguiente es una tecnología de enfriamiento ecológica [Phan y Yu, 2007]; en su lugar los refrigeradores magnéticos usan un refrigerante sólido y fluidos de transferencia de calor comunes (agua, solución de agua-alcohol, aire o helio gaseoso) que no desgastan la capa de ozono y/o tienen consecuencias en el calentamiento global [Gschneidner y Pecharsky, 2000].

Es importante mencionar que la RM ha encontrado amplia aplicación en refrigeradores industriales y comerciales de alta energía a gran escala como aire acondicionado, bombas de calor, unidades refrigerativas para supermercados, separación de desperdicios, procesamiento químico, licuefacción de gases, destilado de licores, refinamiento de azúcar, secado de granos, etc [Phan y Yu, 2007].



Se espera que los refrigeradores magnéticos operen con un ahorro de energía arriba del 30% en comparación con los refrigeradores de ciclos de vapor convencionales [de Oliveira y von Ranke, 2009].

Por más de veinte años, las fases de Laves de tierra rara (TR) TR-Co<sub>2</sub> han sido objeto interesante de estudio en la física de la materia condensada y en el estudio del metamagnetismo de bandas, debido a que sus simples estructuras magnética y cristalográfica han sido participes de diferentes modelos físicos [Xiao et al., 2006]. Por su parte entre las manganitas del tipo perovskita, es interesante destacar que cuando se les compara con el Gd y otros materiales candidatos, estas manganitas con estructura perovskita son más convenientes de preparar y muestran más estabilidad química así como alta resistividad que es favorable para la disminución del calentamiento provocado por las corrientes de Eddy. Además las manganitas poseen una histéresis térmica y magnética más pequeña que cualquier aleación basada en tierra rara y metal de transición 3d. La temperatura del valor más alto del efecto magnetocalórico puede ser ajustada en un amplio rango de temperaturas de 100-375 K, lo cual es benéfico para la refrigeración magnética activa a distintas temperaturas. Además, las manganitas son los materiales menos costosos entre los materiales magnéticos refrigerantes existentes (~10 USD/kg). Estas características superiores los hacen más prometedores para la tecnología de refrigeración magnética [Phan y Yu, 2007].

## **2.1 Hipótesis**

La cantidad y el tipo de dopaje empleado tanto en las aleaciones del sistema SmCo<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub> como en el sistema de manganitas La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> podrá ser utilizado para ajustar la temperatura de Curie a temperatura ambiente y generará diversas transiciones de fase.

## **2.2 Objetivo general**

Investigar las propiedades magnetocalóricas y las transiciones de fase que ocurren en las manganitas del sistema La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> y en los compuestos de SmCo<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub> en función de sus dopajes.

### 2.3 Objetivos específicos

- Obtener las composiciones del sistema  $\text{SmCo}_{2-x}\text{Fe}_x$  por medio de horno de arco eléctrico y las del sistema  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  mediante reacción en estado sólido a alta temperatura ( $1300^\circ\text{C}$ ).
- Adquirir los patrones de difracción de rayos X para determinar la presencia de la fase deseada en ambos sistemas.
- Obtener imágenes en el microscopio electrónico de barrido para determinar morfología y homogeneidad de las muestras así como análisis EDS para determinar la composición elemental de las mismas.
- Realizar un refinamiento de los patrones de difracción por el método de Rietveld para identificar cambios en los parámetros estructurales y la estructura cristalina de ambos sistemas así como cuantificación de fases.
- Ajustar la temperatura de Curie en ambos sistemas mediante el dopaje para que esta transición ocurra a temperatura ambiente.
- Hacer mediciones de magnetización vs temperatura a diferentes velocidades de barrido para determinar el comportamiento y el tipo de transición(es) magnética(s) que se presentan, así como la temperatura a la que ocurren.
- Medir calorimetría diferencial de barrido a diferentes velocidades de barrido para detectar transiciones de fase, su comportamiento y la temperatura a la que ocurren.
- Medir las curvas isotérmicas de magnetización vs campo magnético aplicado en el rango de temperaturas adecuado para calcular el valor del cambio máximo de entropía magnética y la capacidad refrigerativa.
- Realizar los gráficos de Arrot, las curvas universales de entropía y las relaciones de la teoría del campo medio correspondientes; de manera que se comparen los gráficos entre muestras y se determine el orden de la transición magnética.

### 2.4 Antecedentes.

El efecto magnetocalórico (EMC), el cual se define a sí mismo como la producción o absorción de calor de un material magnético bajo la acción de un campo

magnético, fue descubierto en el hierro por Warburg en 1881 [Pecharsky y Gschneidner, 1999]. Desde entonces ha ocurrido un progreso esencial tanto en la investigación del efecto magnetocalórico y en la aplicación práctica del efecto a la refrigeración magnética. En 1905, Langevin demostró que el cambio en la magnetización de un material paramagnético causa un cambio reversible de temperatura. Posteriormente en 1926/1927 Debye y Giaque propusieron de manera independiente usar un cambio reversible de temperatura en sales paramagnéticas para obtener bajas temperaturas por desmagnetización adiabática [Niraj et al., 2007]. El proceso de enfriamiento se llevó a cabo en dos etapas: Magnetización isotérmica y desmagnetización adiabática, además este proceso forma parte del ciclo termodinámico de Carnot [Tishin, 2007]. En 1933 Giaque y MacDougall usaron sulfato de gadolinio  $Gd_2(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$  en sus experimentos y alcanzaron una temperatura mínima de 0.25 K a partir de una temperatura inicial de 1.5 K con un cambio de campo magnético de 8 kOe. De Haas et al. alcanzaron 0.08 K con una temperatura inicial de 1.35 K y un cambio de campo magnético de 27.6 kOe usando etilsulfato de cerio  $Ce(C_2H_5SO_4) \cdot 9H_2O$  [Tishin, 2007]. Los experimentos antes descritos fueron las primeras aplicaciones prácticas del efecto magnetocalórico y de la tecnología de enfriamiento magnético, además los aparatos experimentales correspondientes pueden ser considerados como los primeros dispositivos de enfriamiento magnético donde las sales paramagnéticas fueron usadas como material de trabajo.

El gran paso a través de la refrigeración magnética a temperatura ambiente fue dado en 1976, cuando Brown desarrollo un refrigerador magnético usando Gadolinio metálico como refrigerante magnético. En su prototipo de refrigerador magnético, Brown obtuvo una reducción de la temperatura de 319 K a 272 K para una variación del campo magnético de 0 a 7 T. Después del trabajo de Brown, se ha hecho un gran esfuerzo para hacer factible la refrigeración magnética a temperatura ambiente [de Oliveira y von Ranke, 2009].

La investigación del efecto magnetocalórico en materiales ha tenido un gran crecimiento. Como resultado, una gran variedad de materiales magnetocalóricos han sido descubiertos, y sin lugar a dudas grandes avances quedan por delante. Después del descubrimiento del efecto magnetocalórico gigante (EMCG) en el  $Gd_5Si_2Ge_2$  y los compuestos  $Gd_5Si_xGe_{4-x}$ , la lista de sistemas que muestran efecto magnetocalórico intenso cerca de la temperatura ambiente se ha extendido más allá del prototipo elemental Gd para incluir sistemas de aleaciones con tierras raras binarios y ternarios, óxidos de perovskita, intermetálicos complejos, calcogenuros y pnictidos. Además del  $Gd_5Si_xGe_{4-x}$  y otros sistemas  $TR_5T_4$  (TR= metal de tierra rara y T= Si, Ge, Sn y Ga) [Brück et al., 2007].

Cambios de entropía magnética comparables con aquellos en el Gd se observaron en el  $LaFe_{13-x}Si_x$  y sus hidruros  $LaFe_{13-x}Si_xH_y$  los cuales son sistemas ricos en metales de transición 3d y en algunas de las aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma como  $Ni - Mn - Ga$  y  $Ni - Mn - Sn$ . En un estudio reciente se descubrió que los compuestos del sistema  $MnFeP_{1-x}As_x$  exhiben un cambio

gigante de entropía magnética reversible con la misma magnitud que el  $Gd_5Si_2Ge_2$ ; relacionados con estos, y siendo prometedora su aplicación en refrigeración magnética también están los compuestos:  $MnAs_{1-x}Sb_x$  y  $Mn_{1-x}Fe_xAs$   $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ , en donde también se incluyen los compuestos  $MnFe(P, Si, Ge)$ , en ellos el arsénico ha sido reemplazado por el Si y Ge. [Pecharsky et al., 2009]. Además del hecho de que todos estos materiales son compuestos intermetálicos, lo que significa que todos ellos son sistemas de spin densos y son conductores razonables de calor. El verdadero factor que los identifica es que todos ellos experimentan transformaciones magnetoestructurales, las cuales son transiciones de fase termodinámicas de primer orden [Spichkin y Tishin, 2005].

Debido a que la gran mayoría de los materiales desarrollados hasta el momento muestran un efecto magnetocalórico gigante (EMCG) solo a campos tan altos como 50 kOe, existe una necesidad urgente de buscar más materiales potenciales para que el mismo EMC pueda ser obtenido con campos más bajos. En este contexto, los materiales que muestran transiciones magnéticas de primer orden, transiciones metamagnéticas o transiciones magneto-estructurales están siendo analizados [Niraj et al., 2007].

### III. Marco teórico.

#### 3.1 El efecto magnetocalórico.

El efecto magnetocalórico (EMC) describe el comportamiento térmico de un material cuando este es expuesto a un campo magnético cambiante [Pecharsky et al., 2009]. El EMC es intrínseco a todos los materiales magnéticos y este se debe al acoplamiento de la subred magnética con el campo magnético [Pecharsky y Gschneidner, 1999]. En otras palabras el término EMC debe ser considerado más ampliamente como la descripción del proceso de variación de entropía del subsistema magnético [Tishin, 2008].

El proceso de calentamiento y enfriamiento que experimenta el material a través de la variación en el campo magnético puede ser descrito de manera general para el caso de un material ferromagnético cercano a su temperatura de orden magnético. Cuando un campo magnético se le aplica de forma adiabática, sus momentos magnéticos se ordenan, lo cual reduce la parte magnética de la entropía total del sólido. Con el objeto de mantener la entropía total constante en el proceso adiabático, la entropía de la red cristalina debe aumentar ocasionando que el material se caliente. [de Oliveira y von Ranke, 2009]. En un proceso reversible, un ferromagnético se enfría a medida que la entropía magnética se

incrementa, y la entropía de la red disminuye si el campo magnético es retirado adiabáticamente [Gschneidner y Pecharsky, 2000].

El calentamiento y enfriamiento de un material magnético en respuesta a un campo magnético cambiante es similar al enfriamiento y calentamiento de un medio gaseoso en respuesta a una compresión y expansión adiabática. En consecuencia la refrigeración magnética (RM) funciona mediante la magnetización/desmagnetización del material magnético. Ya que el refrigerante es un sólido (normalmente en forma de esferas u hojas delgadas), la transferencia de calor es proporcionada por un fluido (agua, agua con anticongelante, gas inerte, dependiendo de la temperatura de operación) [Gschneidner y Pecharsky, 2000].

La composición química, la estructura cristalina y el estado magnético de un compuesto están entre los parámetros intrínsecos más importantes que determinan el efecto magnetocalórico. Los factores extrínsecos incluyen la temperatura, la presión circundante y el signo de cambio del campo magnético cuando su magnitud se ha incrementado o disminuido. Cualquiera de estas variables puede y afectará el EMC que presente algún material. Saber cómo los cambios en la composición química, la estructura cristalina y la microestructura afectan el comportamiento físico de los sólidos ayuda a crear un ambiente en el que el material pueda adecuarse para mostrar una combinación específica de propiedades térmicas y magnéticas [Pecharsky et al., 2009].

El efecto magnetocalórico se caracteriza por el cambio de entropía en un proceso isotérmico ( $\Delta S_M$ ) y por el cambio de temperatura en un proceso adiabático ( $\Delta T_{ad}$ ) a través de la variación de un campo magnético [de Oliveira y von Ranke, 2009].

El comportamiento del potencial magnetocalórico  $\Delta S_M$  depende de la particularidad del estado magnético. Por ejemplo, en los materiales ferromagnéticos comunes que experimentan una transición de fase de segundo orden, como el Gd; TR-Al<sub>2</sub>, y TR-N<sub>2</sub> (TR= tierra rara), el potencial magnetocalórico  $\Delta S_M$  muestra un pico alrededor de la temperatura de ordenamiento magnético y disminuye lentamente, fuera de la región de la transición de fase magnética. En materiales ferromagnéticos que experimentan una transición de fase de primer orden, como el Gd<sub>5</sub>(Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>); MnAs; MnFeP<sub>0.45</sub>As<sub>0.55</sub> y La(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub>, el potencial magnetocalórico  $\Delta S_M$  muestra un pico agudo alrededor de la temperatura de ordenamiento magnético y disminuye rápidamente mas allá de esta [de Oliveira y von Ranke, 2009].

El EMC involucra un proceso reversible de magnetización, por lo que efectos magnetotérmicos no reversibles pueden disminuir el enfriamiento de la muestra bajo una desmagnetización adiabática [Tishin, 2008]. Es por ello que el efecto magnetocalórico ha sido analizado principalmente en relación con las transiciones de fase magnética. En donde el cambio de entropía  $\Delta S_M$  que presentan los materiales estudiados conlleva tanto a transiciones estructurales así como transiciones de fase en el orden magnético [Burzo et al., 2009]. Generalmente, debido a sus altos momentos magnéticos, elementos y compuestos de tierras

raras son considerados como los mejores candidatos para encontrar un gran EMC [Brück et al., 2007].

### 3.2 Termodinámica del efecto magnetocalórico.

Con el propósito de discutir la termodinámica del EMC en un material sólido es necesario conocer la entropía total bajo la acción de un campo magnético aplicado. Generalmente hablando, la entropía total de un material magnético está compuesta por las contribuciones de la red cristalina ( $S_{red}$ ), de los electrones conductores ( $S_{el}$ ), de los momentos magnéticos atómicos ( $S_{mag}$ ) y del núcleo atómico ( $S_{nuc}$ ). La contribución del núcleo al efecto magnetocalórico puede ignorarse, ya que esta solo es importante a temperaturas muy bajas. Por lo tanto una buena aproximación a la entropía total de un sólido puede escribirse como:

$$S(T, H, P) = S_{el}(T, H, P) + S_{mag}(T, H, P) + S_{red}(T, H, P) \quad (1)$$

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

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = (S(T)_{H_F} - S(T)_{H_I})_T \quad (2)$$

Y  $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$  es llamado convencionalmente cambio de entropía magnética. El segundo es un proceso adiabático que ocurre cuando el campo magnético es modificado pero el material es aislado de los alrededores y por lo tanto la entropía total del sólido permanece constante. La temperatura de un material magnético es entonces sustituida por:

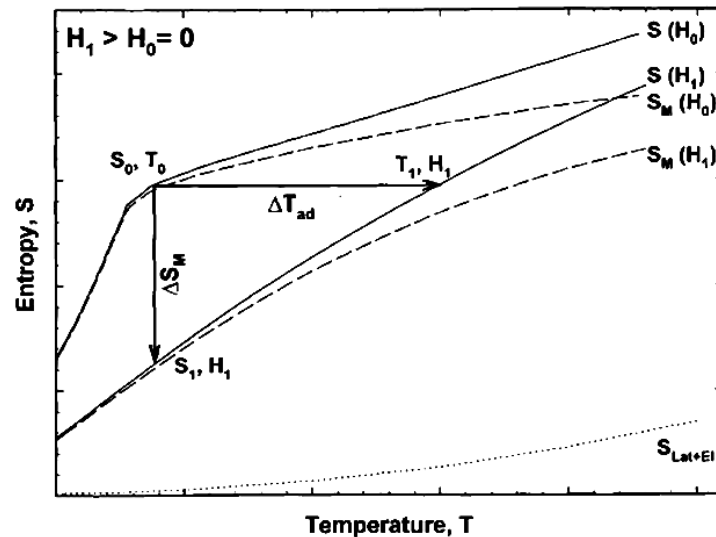
$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = (T(S)_{H_F} - T(S)_{H_I})_S \quad (3)$$

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

Por lo tanto  $\Delta T_{ad}$  y  $\Delta S_M$  representan las dos características cuantitativas del efecto magnetocalórico, y es evidente que ambas son funciones de la temperatura inicial,  $T_0$  (la temperatura antes que el campo magnético varié), y el cambio de campo magnético,  $(\Delta H = H_F - H_i)$  [Pecharsky y Gschneidner, 1999].

Cuando el campo magnético se aplica adiabáticamente en un proceso reversible, el EMC puede ser visualizado como una diferencia isoentrópica entre los estados inicial y final de las funciones correspondientes  $S(T)_H$  como se representa en la figura 3.1 con la flecha horizontal. Cuando el campo magnético es aplicado isotérmicamente el EMC puede ser visualizado como una diferencia isotérmica entre los estados inicial y final de las funciones correspondientes  $S(T)_H$  como se muestra en la figura 3.1 con la flecha vertical.

En la figura 3.1 se observa claramente que al aumentar el campo magnético se incrementa el orden magnético disminuyendo la entropía, dando como resultado que  $\Delta S_M(T, \Delta H)$  sea negativa y por otro lado que  $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$  sea positiva y el sólido magnético se caliente. Los signos de  $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$  y  $\Delta S_M(T, \Delta H)$  se corresponden inversamente cuando el campo magnético se reduce [Pecharsky y Gschneidner, 1999].



**Fig. 3.1.** Diagrama S-T ilustra la existencia del efecto magnetocalórico. Las líneas sólidas representan la entropía total en dos campos magnéticos diferentes:  $H_0 = 0$  y  $H_1 > 0$ . La flecha horizontal muestra  $\Delta T_{ad}$  y la flecha vertical muestra  $\Delta S_M$  cuando el campo magnético cambia de  $H_0$  a  $H_1$ . La línea punteada muestra la entropía de red y la entropía electrónica (no magnética) combinadas, y las líneas segmentadas muestran la entropía magnética en ambos campos.  $S_0$  y  $T_0$  son la entropía y la temperatura en un campo magnético cero,  $S_1$  y  $T_1$  son la entropía y temperatura en un campo magnético elevado  $H_1$ . [Pecharsky y Gschneidner, 1999]



Si tanto la magnetización y la entropía son funciones continuas de la temperatura y el campo magnético, entonces el cambio de entropía isobárico-isotérmico puede estar relacionado a la magnetización ( $M$ ), la intensidad de campo magnético ( $H$ ), y la temperatura absoluta ( $T$ ) usando las relaciones de Maxwell [Gschneidner y Pecharsky, 2000].

$$\left(\frac{\partial S_M(T,H)}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H, \quad (4)$$

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

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_{H_I}^{H_F} dS_M(T,H)_T = \int_{H_I}^{H_F} \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H dH. \quad (5)$$

La ecuación (5) indica que el cambio en la entropía magnética es proporcional a la derivada de la magnetización con respecto a la temperatura a campo constante y al cambio en el campo magnético [Gschneidner y Pecharsky, 2000]. El uso de esta ecuación es equivalente a calcular el área entre las isotermas magnéticas a temperaturas cercanas [Amaral y Amaral, 2009].

Combinando la ecuación (4) y la ecuación (6) que se describe a continuación se tiene como resultado la ecuación (7).

$$\left(\frac{\partial S(T,H)}{\partial T}\right)_H = \left(\frac{C(T,H)}{T}\right)_H \quad (6)$$

$$TdS = T \left(\frac{\partial S(T,H)}{\partial T}\right)_H dT + T \left(\frac{\partial S(T,H)}{\partial H}\right)_T dH \quad (7)$$

Es fácil demostrar que la temperatura infinitesimal adiabática ( $Tds = 0$ ) que crece para el proceso adiabático-isobárico reversible es:

$$dT(T,H) = -\left(\frac{T}{C(T,H)}\right)_H \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H dH, \quad (8)$$



Donde  $C(T, H)$  es la capacidad calorífica dependiente de la temperatura y campo magnético a presión constante. Por lo que el crecimiento en la temperatura adiabática es directamente proporcional a la temperatura absoluta, a la derivada de la magnetización con respecto a la temperatura a campo constante y al cambio en el campo magnético; y es inversamente proporcional a la capacidad calorífica.  $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$  se obtiene integrando la ecuación (8).

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = \int_{H_I}^{H_F} dT(T, H) = - \int_{H_I}^{H_F} \left( \frac{T}{C(T, H)} \right)_H \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH. \quad (9)$$

Tanto  $\Delta S_M(T)_H$  y  $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$  dependen de la temperatura y  $\Delta H$ , además son estudiados y reportados comúnmente como funciones de la temperatura para una  $\Delta H$  dada, o como funciones de  $\Delta H$  para una temperatura dada. El comportamiento de ambas características del efecto magnetocalórico depende del material y no pueden ser fácilmente previstas desde los principios básicos por lo que deben ser medidas experimentalmente [Gschneidner y Pecharsky, 2000].

### 3.3 Medición del efecto magnetocalórico.

El EMC puede ser medido por técnicas directas o calculado por técnicas indirectas a partir de la magnetización o la capacidad calorífica medidas, ambas como función de la temperatura y el campo magnético. Las Técnicas de medición directas siempre involucran a las temperaturas de la muestra  $T_0$  y  $T_F$  en campos magnéticos  $H_0$  y  $H_F$ , donde los subíndices 0 y F designan a el campo magnético inicial y final respectivamente. La  $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$  es entonces determinada como la diferencia entre  $T_F$  y  $T_0$ , para una  $T_0$  dada y  $\Delta H = H_F - H_0$  [Pecharsky y Gschneidner, 1999].

A diferencia de las mediciones directas del efecto magnetocalórico, que solo dan el cambio en la temperatura adiabática, la experimentación indirecta permite el cálculo tanto de  $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$  como de  $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$  mediante mediciones de la capacidad calorífica, o mediciones de magnetización. La magnetización medida experimentalmente como función de la temperatura y el campo magnético provee  $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$  después de la integración numérica de la ecuación 5, y ha sido sugerida como una técnica correcta para la rápida proyección de futuros materiales magnéticos.

Las técnicas directas e indirectas poseen ciertas ventajas y desventajas. [Gschneidner y Pecharsky, 2000]. Debido a que las temperaturas son medidas directamente, no es requerido un procesamiento de datos excepto la substracción de las dos magnitudes involucradas. Sin embargo, las mediciones directas consumen mucho tiempo y son difíciles de realizar a pequeños intervalos de

temperatura. Un análisis global de los errores es difícil, y el error estimado es comúnmente basado en la comparación de los datos medidos de cualquier material estándar. Si el aparato de medición directa no está calibrado apropiadamente, o si el material no está propiamente aislado, grandes errores experimentales se vuelven inevitables, especialmente si los valores de  $\Delta T_{ad}$  son grandes ( $>10$  K). Además, por definición el campo magnético debe cambiar tan rápido como sea posible. Esto puede causar problemas si los materiales estudiados son conductores débiles (este es casi siempre el caso porque los materiales magnéticos cerca de su temperatura de ordenamiento magnético tienen baja conducción térmica) [Gschneidner y Pecharsky, 2000].

Las técnicas indirectas proporcionan resultados prácticamente en cualquier intervalo de temperatura. Sin embargo, un procesamiento experimental considerable de los datos está implicado antes de que el EMC pueda ser calculado. En el lado positivo, las técnicas indirectas permiten análisis de error comprensivos a medida que la precisión de los datos experimentales (capacidad calorífica o magnetización) sea conocida. [Gschneidner y Pecharsky, 2000]

Es importante mencionar que la determinación de  $\Delta S_M$  usando datos de magnetización por medio de la relación  $\Delta S_M = \int (\partial M / \partial T) dH$  es efectiva para compuestos con transiciones de segundo orden. Sin embargo, existe mucha controversia sobre el uso de esta relación para determinar el cambio de entropía isotérmica en compuestos con transiciones de fase de primer orden [de Oliveira y von Ranke, 2009].

Las mediciones de magnetización isotérmicas son usualmente realizadas como sigue: la muestra se lleva a la temperatura mínima que se desea medir, la temperatura  $T_i$  se establece y la intensidad del campo magnético se incrementa de cero hasta  $H_{max}$  en pasos discretos. En cada paso la magnetización es medida con temperatura y campo fijos. Una vez que  $H_{max}$  es alcanzado el campo es llevado de nuevo a cero y la temperatura es incrementada de cierto valor  $\Delta T$  a una temperatura  $T_i + \Delta T$  y el proceso de incrementar el campo hasta  $H_{max}$  se repite. El proceso se repite para cada temperatura hasta que se alcanza la temperatura máxima [Caron et al., 2009].

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

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \int_{H_i}^{H_f} \left( \frac{\delta M(T, H)}{\delta T} \right)_H dH \quad (10)$$

Debido a que las mediciones son realizadas a intervalos discretos de temperaturas,  $\Delta S_M$  puede ser calculada numéricamente usando:

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \sum_i \frac{M(T + (\frac{\Delta T}{2}), H_i) - M(T - (\frac{\Delta T}{2}), H_i)}{\Delta T} \Delta H_i \quad (11)$$

En la cual  $\Delta H$  es la suma de  $\Delta H_i$ ,  $M(T + \Delta T/2, H_i)$  y  $M(T - \Delta T/2, H_i)$  representan los valores de la magnetización en un campo magnético  $H_i$  a las temperaturas  $T + \Delta T/2$  y  $T - \Delta T/2$  respectivamente [Caron et al., 2009].

### 3.4 Los compuestos TR-Co<sub>2</sub>.

Los compuestos de fase de Laves basados en Co y Ni tienen temperaturas de ordenamiento magnético por debajo de temperatura ambiente en comparación con la de los compuestos TR-Fe<sub>2</sub> cuya temperatura de ordenamiento magnético se encuentra muy por encima de esta temperatura, razón por la cual estos compuestos no son considerados desde el punto de vista de su aplicación en refrigeración magnética. El ajuste de la temperatura de ordenamiento magnético en un amplio rango sobre los compuestos basados en Co y Ni; con la ayuda de sustituciones en los sitios de Co/Ni, sin provocar cambios en la estructura cristalina, ha llevado a muchos investigadores a interesarse en el desarrollo de proyectos de investigación relacionados con sus propiedades magnéticas [Niraj et al., 2007]

Recientemente, se encontró que en los compuestos TR-Co<sub>2</sub> (TR=Tierra rara =Er, Ho y Dy) existe un gran cambio de entropía magnética. Este gran cambio de entropía magnética alrededor de la temperatura de ordenamiento magnético se debe a el acoplamiento entre espines localizados de los iones de tierras raras y al momento magnético inducido en los sitios del Co. [Dunhui et al., 2003].

Se ha observado que estos compuestos experimentan metamagnetismo electrónico itinerante (MEI) el cual es una transición inducida por el campo magnético en la subred 3d y fue teóricamente predicha por Wohlfarth y Rhodes en 1962 [Niraj et al., 2007]. Es debido a esta transición que los compuestos TR-Co<sub>2</sub> con TR=Er, Ho y Dy muestran transiciones magnéticas de primer orden en sus temperaturas de ordenamiento. La inestabilidad inherente de la subred magnética 3d del cobalto es responsable de la ocurrencia del MEI, lo que conduce a interesantes propiedades magnéticas y relacionadas. Los estudios sistemáticos de las variaciones en las propiedades magnéticas y magnetocalóricas de los compuestos basados en TR-Co<sub>2</sub> muestran que el efecto magneto-volumétrico juega un rol decisivo en la determinación de la naturaleza de las transiciones magnéticas y en consecuencia del EMC. Se determinó que las fluctuaciones de espin provenientes del efecto magneto-volumétrico reduce la intensidad del MEI en estos compuestos, lo que subsecuentemente conlleva a una reducción en el EMC. La mayoría de las sustituciones en los sitios del Co dan como resultado un efecto magneto-volumétrico positivo, conduciendo a un incremento inicial en la

temperatura de ordenamiento. Por otro lado la aplicación de presión, causa una reducción en la temperatura de ordenamiento debido al efecto negativo del efecto magneto-volumétrico [Niraj et al., 2007].

Los compuestos intermetálicos TR-Co<sub>2</sub> cristalizan en la estructura de tipo MgCu<sub>2</sub> (la fase de Laves C15, con grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ ) [Xiao et al., 2006]. En esta serie de compuestos el estado magnético del Co depende fuertemente de la tierra rara en la aleación. [Niraj et al., 2007]. Es por esto, que dentro del estudio de las propiedades de este sistema se tenga en consideración a las distintas tierras raras. Dentro de esta familia se encuentra el compuesto SmCo<sub>2</sub> el cual, muestra una red cristalina cúbica a temperatura ambiente con sitios cristalográficos simples para el Sm y el Co. Este se ordena ferromagnéticamente a 259 K y sufre una distorsión romboédrica de su estructura cúbica a 210 K [Kapusta et al. 1998].

### 3.5 Las manganitas $R_{1-x}M_xMnO_3$

Las manganitas (también llamadas óxidos de manganeso) tienen la fórmula general  $R_{1-x}M_xMnO_3$ , donde R representa los elementos de tierras raras trivalentes como el La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Tb, Y, etc., y M representa a los iones alcalinotérreos divalentes como Sr, Ca, Ba y Pb o también los iones Na<sup>1+</sup>, K<sup>1+</sup>, Ag<sup>1+</sup>, etc [Phan y Yu, 2007]. Es importante mencionar que debido a las propiedades magnéticas de las manganitas, la temperatura de Curie y la magnetización de saturación, son fuertemente dependientes del dopante y la cantidad del dopante [Krishnamoorthi et al., 2010].

Aunque las manganitas de fórmula  $R_{1-x}A_xMnO_3$  (R= La, Pr etc. y A= Ca, Sr, etc.) son mejor conocidas por sus propiedades magnetoresistivas colosales, estas también muestran grandes valores de  $\Delta S_M$  en comparación con otros óxidos de metales de transición [Koubaa et al., 2011].

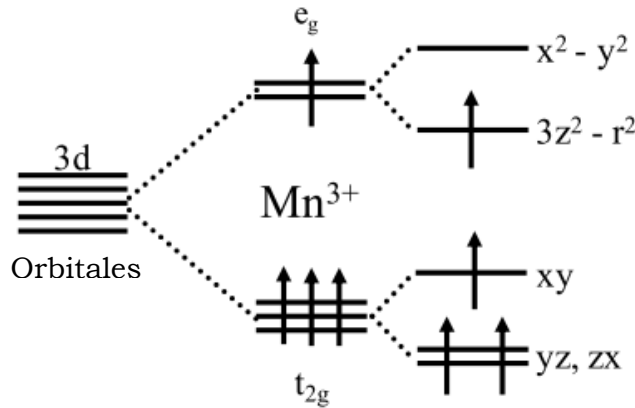
Un factor que define el valor del EMC en las manganitas es la correlación cuantitativa entre las distintas valencias de los iones de manganeso Mn<sup>3+</sup> y Mn<sup>4+</sup> lo que permite la interacción de doble intercambio; entre más grande el número de esos pares, más grande la magnetización y el cambio de entropía magnética. Mientras tanto los factores experimentales muestran que los valores más grandes del EMC en las manganitas han sido observados en  $Mn^{3+}/Mn^{4+} \approx 7:3$  [Venkatesh et al, 2011]. Esta correlación entre los iones de manganeso debe ser a  $x=0.3$ , asumiendo que cada ion de metal divalente introducido produce un ion Mn<sup>4+</sup> [Gamzatov et al., 2010]. Generalmente, el gran cambio de entropía magnética de las manganitas tipo perovskita se origina principalmente de la variación de la doble interacción de intercambio de los iones Mn<sup>3+</sup> y Mn<sup>4+</sup>, además el fuerte acoplamiento espín-red también juega un rol importante [Tang et al., 2010].

En estas manganitas el ángulo de enlace Mn-O-Mn es el parámetro estructural básico que controla la movilidad de los portadores de carga, por consiguiente la disminución en el ángulo de enlace Mn-O-Mn con el dopante cambiará la concentración de los portadores de carga en el sistema, dificultando el incremento en  $T_C$  [Das y Dey, 2007].

Es importante mencionar que debido a las propiedades magnéticas de las manganitas, la temperatura de Curie y la magnetización de saturación, son fuertemente dependientes del dopante y la cantidad del dopante, por lo que estos materiales podrían ser buenos candidatos para la refrigeración magnética a varias temperaturas [Phan y Yu, 2007].

### 3.6 Distorsión Jahn-Teller.

En las manganitas con valencia mixta, las propiedades electrónicas están íntimamente relacionadas a la red. Muchos de los fenómenos interesantes que exhiben involucran una interacción compleja entre los grados de libertad de espín, carga y orbital, acompañados con desplazamientos sutiles en la red cristalina. En las manganitas del tipo perovskita  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ , el ion  $\text{Mn}^{3+}$  tiene una configuración  $d^4$ . En la simetría octaédrica, el nivel  $d$  se desdobra en tres orbitales  $t_{2g}$  y dos orbitales  $e_g$ . El ion  $\text{Mn}^{3+}$  tiene configuración de alto espín, con tres electrones ocupando los tres orbitales  $t_{2g}$  y un electrón ocupando el doblemente degenerado orbital  $e_g$  de esta manera  $t_{2g}^3 e_g^1$ . De acuerdo con el teorema Jahn-Teller (JT), la estructura será distorsionada, removiendo de este modo la degeneración de los orbitales  $e_g$ . En sólidos, el grado de libertad orbital del ion  $\text{Mn}^{3+}$  muestra a menudo ordenamiento de largo alcance asociado con el efecto JT cooperativo. Ha sido observado para los compuestos más estudiados de la serie de  $\text{LnAMnO}_3$  como el  $\text{LaMnO}_3$ , que por debajo de una temperatura de transición  $T_{JT}$ , los orbitales  $3d_{3x^2-r^2}$  y  $3d_{3y^2-r^2}$  están ordenados en el plano  $ab$  de una manera alternada. La figura 3.2 muestra el desdoblamiento de los orbitales  $3d$  debido al efecto JT [Egilmez, 2009].



**Fig. 3.2** Representación del efecto Jahn-Teller.

### 3.7 Refrigeración magnética.

La refrigeración magnética es una tecnología de enfriamiento ambientalmente amigable. Esta no utiliza químicos que desgastan la capa de ozono (CFC), químicos peligrosos ( $NH_3$ ), o gases de efecto invernadero (HCFC e HFC). Otra diferencia importante entre los refrigeradores de ciclos de vapor y los refrigeradores magnéticos es la cantidad de energía perdida ocurrida durante el ciclo de refrigeración. La eficiencia de enfriamiento en refrigeradores magnéticos que trabajan con Gadolinio se ha mostrado que alcanza el 60% del límite teórico, comparado con solo el 40% de los mejores refrigeradores de compresión de gas. Esta eficiencia aún más alta también tendrá como resultado una reducción en la liberación de  $CO_2$ . La investigación actual tiene como objetivo en los nuevos materiales magnéticos que muestran gran EMC, que estos puedan operar en campos de alrededor de 2T o menos, que puedan ser generados por imanes permanentes [Brück, 2009].

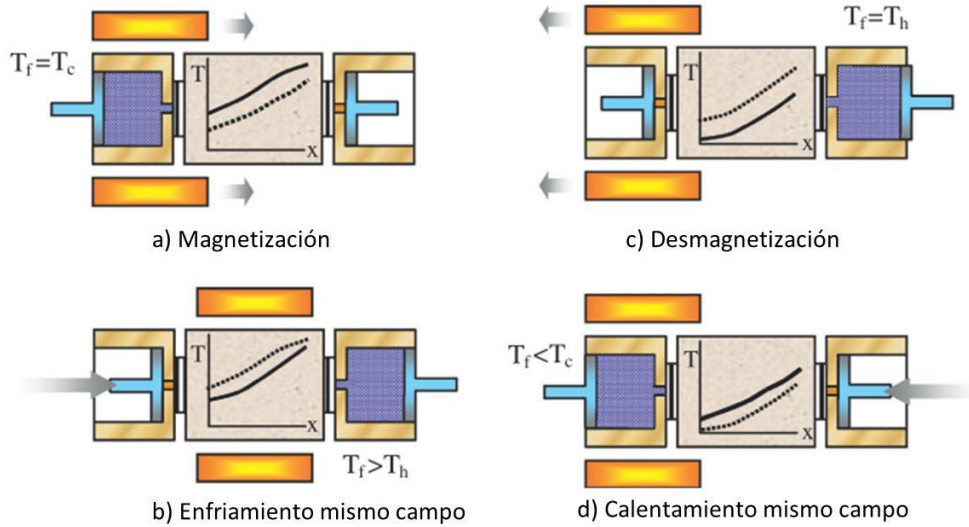
Los refrigeradores magnéticos de alta temperatura requieren ciclos termodinámicos magnéticos regenerativos. Existen tres tipos principales de estos ciclos usados en dispositivos magnéticos de enfriamiento que trabajan en un alto rango de temperaturas: Brayton, Ericsson y el ciclo de regeneración magnética activa (RMA). Este último al parecer es el más prometedor para aplicaciones prácticas en el rango de temperatura ambiente. En los refrigeradores de RMA, el material magnético sirve no solo como el refrigerante que produce el cambio de temperatura como resultado de una magnetización-desmagnetización, sino también como regenerador para el fluido que realiza la transferencia de calor. Un ciclo de RMA común incluye: un imán para la magnetización-desmagnetización; una cama regeneradora con el material magnético de trabajo, intercambiadores de calor frío y caliente y algunos dispositivos que permiten el flujo hacia adelante y hacia atrás del fluido que realiza la transferencia de calor a través del regenerador [Tishin, 2007].

Debe hacerse notar que las características de los refrigeradores magnéticos son determinadas ampliamente por el material magnético que realiza el trabajo. Un material magnético adecuado para su aplicación en refrigeradores magnéticos debe tener altos valores absolutos de  $\Delta T_{ad}$  y  $\Delta S_M$  en campos magnéticos apropiados.

En el ciclo RMA, una cama porosa de un refrigerante magnético actúa de dos maneras; una como refrigerante y otra como regenerador para el fluido que lleva a cabo la transferencia de calor. El proceso se muestra en la figura 3.3 [Pecharsky y Gschneidner, 1999].

En el ciclo termodinámico del sistema mostrado en la figura 3.3 existen dos intercambiadores de calor uno por encima y otro por debajo de temperatura ambiente. En la figura 3.3 a) se observa un perfil de temperatura inicial para la cama regeneradora con campo magnético cero (línea punteada). Cuando el campo magnético es aplicado al refrigerante, cada partícula en la cama se calienta debido al efecto magnetocalórico para formar el perfil de temperatura final de la cama magnetizada (línea sólida). Posteriormente el fluido en el intercambiador de calor por debajo de temperatura ambiente fluye a través de la cama desde el extremo frío al extremo caliente (Fig. 3.3 b). La cama es enfriada por este fluido bajando el perfil de temperatura a lo largo de la cama (de la línea punteada a la línea sólida), y el fluido en turno es calentado, emergiendo a una temperatura cercana a la temperatura de la cama en el extremo caliente. Esta temperatura es superior a la que posee el reservorio por lo que el calor se remueve del fluido a medida que este fluye a través del intercambiador de calor. Después de que el flujo se detiene, el campo magnético es removido, enfriando la cama regeneradora por medio del EMC (de la línea punteada a la línea sólida en la figura 3.3 c). El ciclo de refrigeración se completa haciendo que el fluido vaya del extremo caliente al extremo frío de la cama regeneradora (Fig. 3.3 d). El fluido es enfriado por la cama, emergiendo a una temperatura aún menor a la que tenía en un inicio, disipando calor del intercambiador de calor, que se encontraba a una temperatura por debajo de temperatura ambiente en un principio, conforme el fluido pasa a través de él. [Pecharsky y Gschneidner, 1999]





**Fig. 3.3** Los cuatro pasos del ciclo de refrigeración magnética activa (RMA).

El ciclo de RMA tiene varios aspectos positivos útiles para la aplicación práctica en refrigeradores magnéticos. Primero, el rango de temperaturas de una sola etapa puede ser superior que aquel del EMC del refrigerante magnético porque el EMC de cada partícula individual cambia totalmente el perfil de temperatura a lo largo de la cama. Segundo, porque la cama actúa como su propio regenerador, el calor no necesita ser transferido entre dos cuerpos sólidos separados, sino entre las partículas sólidas en una cama individual a través de un fluido. Tercero, las partículas individuales en la cama no cubren el rango total de temperaturas de la etapa, y por lo tanto la cama pudiera estar hecha de capas, cada una conteniendo un material magnético con propiedades optimizadas para un rango particular de temperaturas [Pecharsky y Gschneidner, 1999].

El calentamiento y enfriamiento descrito en el ciclo termodinámico RMA es proporcional al cambio de magnetización y al campo magnético aplicado. Esta es la razón por la cual hasta hace poco la investigación en refrigeración magnética fue casi realizada exclusivamente en materiales superparamagnéticos y en compuestos de tierras raras [Brück, 2005]. El realce de los efectos calóricos asociados con el alineamiento de los momentos magnéticos se puede lograr a través de la inducción de una transición de primer orden o aún mejor un cambio muy rápido de la magnetización a la temperatura crítica, lo que traerá una eficiencia mucho más alta del refrigerador magnético. [Brück, 2009].

Lo anterior en combinación con los imanes permanentes disponibles actualmente, abre el camino al desarrollo de refrigeradores magnéticos a escala pequeña, que no dependen más de los costosos y del servicio intensivo de imanes superconductores. Otra ventaja importante de los refrigeradores magnetocalóricos



es que la potencia de enfriamiento puede variar de la escala de los miliwatts a la de unos cuantos cientos o incluso kilowatts [Brück, 2009].

### 3.8 Capacidad refrigerativa

La capacidad refrigerativa (CR) está definida como el calor transferido desde el extremo frío ( $T_1$ ) al extremo caliente ( $T_2$ ) de un proceso termodinámico de refrigeración ideal [Bingham, 2013]. La CR de un material magnetocalórico puede ser, en casos simples, evaluada considerando la magnitud de  $\Delta S_M$  y su ancho completo a la mitad del máximo:

$$CR(T) = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_M(T) dT \quad (12)$$

### 3.9 Transiciones de fase magnética.

Se sabe que hay dos tipos de transiciones de fase magnéticas, transiciones de primero y de segundo orden. En las transiciones de segundo orden, las primeras derivadas del potencial termodinámico con respecto a las coordenadas termodinámicas generalizadas son continuas, mientras que en las transiciones de primer orden estas derivadas son discontinuas. Esto significa que los parámetros termodinámicos determinados por las derivadas cambian en el punto de transición, continuamente para las transiciones de segundo orden y discontinuamente para las transiciones de primer orden [Tishin, 2007].

El cambio de entropía puede dividirse en un cambio de entropía estructural y un cambio de entropía magnética. Este cambio de entropía estructural explica la diferencia significativa entre las propiedades magnetocalóricas de los materiales que exhiben una transformación magneto-estructural de primer orden y aquellos que muestran una transformación magnética de segundo orden [Gschneidner y Pecharsky, 2008].

En vista de las aplicaciones, el interés en las transiciones de primer orden está directamente relacionado al hecho de que un campo magnético relativamente pequeño puede inducir un fuerte cambio en la entropía debido a que está transición requiere cierta cantidad de calor latente [Brück, 2005]. En los materiales que muestran este tipo de transiciones, la contribución principal al EMC proviene del cambio de energía en las interacciones de intercambio [Burzo et al., 2009].

Los materiales con transiciones de fase magnéticas de primer orden pueden tener también propiedades de histéresis significativas, lo que deteriora los parámetros magnetocalóricos que están bajo el ciclo de magnetización-desmagnetización en la tecnología de refrigeración magnética [Tishin, 2007]. Los materiales con transición de fase magnética de segundo orden están libres de este inconveniente. Debido a esto, el camino de los investigadores está dirigido a materiales que tienen transiciones de fase de segundo orden y propiedades magnetocalóricas elevadas [Burzo et al., 2009].

### **3.10 Criterio Banerjee.**

El criterio Banerjee ha sido utilizado para identificar el orden de la transición de fase de acuerdo con el signo de la pendiente en las curvas  $H/\sigma$  vs  $\sigma^2$  conocidas como gráfico de Arrot. Este fue propuesto por Banerjee en base a la teoría de transiciones de primer orden desarrollada por Bean y Rodbell. Banerjee fue el primero en observar la similitud esencial entre la aproximación Bean-Rodwell y la formulación clásica de Landau-Lifshitz [Mira et al., 2002]. Él entonces concluyó que una pendiente negativa de las curvas isotérmicas de  $H/M$  vs  $M^2$  indicarían una transición de primer orden mientras que una pendiente positiva en el gráfico de Arrot indica una transición de fase de segundo orden [Bebenin et al., 2014].

### **3.11 Curva universal de entropía magnética.**

Recientemente un nuevo criterio para determinar el orden de las transiciones magnéticas fue propuesto por Franco [Franco et al, 2008]. El criterio de la curva universal para el cambio de entropía magnética establece que después de un proceso de reescalado cerca de una transición de fase de segundo orden, las curvas de entropía magnética para diferentes campos aplicados colapsan en una sola curva solo para materiales con transiciones de fase de segundo orden independientemente del campo aplicado. La principal causa del colapso de las curvas reescaladas es el comportamiento universal a partir de la teoría de fenómenos críticos de tal manera que es natural esperar un desajuste de las curvas reescaladas para las transiciones de primer orden [Bonilla et al, 2010].

Dentro de este escenario, si ocurre o no un desajuste en el comportamiento universal de  $\Delta S_M$  implica que el compuesto pasa a través de una transición de primero o de segundo orden respectivamente.

El comportamiento universal para  $\Delta S_M$  en materiales con transiciones de fase de segundo orden permite la predicción de la dependencia de  $\Delta S_M$  respecto al campo

magnético aun en aquellos materiales que no siguen una aproximación del campo medio [Bonilla et al., 2010]. La construcción de la curva universal por una aproximación fenomenológica permite su uso para propósitos prácticos sin conocer la ecuación de estado y los exponentes críticos del material [Franco et al., 2010].

El aspecto principal de construir la curva universal es seleccionar puntos equivalentes de la curvas experimentales y para este propósito el pico máximo de entropía magnética  $|\Delta S_M^{pk}|$ . Se asume que todos los puntos que están al mismo nivel con respecto a  $|\Delta S_M^{pk}|$  deben estar en un estado equivalente. De esta manera, dos puntos de referencia diferentes se encuentran para cada curva, uno por debajo de  $T_C$  y otro por encima. Después de normalizar las curvas con respecto a su pico, la prueba de la existencia de la curva universal sería imponer una ley de escala para el eje de la temperatura la cual haga que los puntos equivalentes colapsen y coincidan si las partes restantes de las curvas también colapsan. El eje de temperatura se reescala de diferente manera por debajo y arriba de  $T_C$ , solo imponiendo que la posición de los dos puntos de referencia de cada curva correspondan a  $\theta = \pm 1$ :

$$\theta = \begin{cases} -(T - T_C)/(T_{r1} - T_C); & T \leq T_C \\ (T - T_C)/(T_{r2} - T_C); & T > T_C \end{cases} \quad (13)$$

Donde  $T_{r1}$  y  $T_{r2}$  son las temperaturas de los dos puntos de referencia de cada curva [Franco et al., 2008].

### 3.12 Criterio de la teoría del campo medio para transiciones de fase.

La dependencia del cambio de entropía magnética respecto al campo magnético aplicado ha sido estudiada intensamente, tanto experimentalmente como desde el punto de vista teórico restringiendo esta descripción a una aproximación del campo medio [Khlifi et al., 2014].

Actualmente, el estudio de la dependencia del cambio de entropía magnética,  $\Delta S_M$ , respecto al campo aplicado, es un instrumento importante para entender el comportamiento crítico [Mnefgui et al., 2014]. La dependencia del cambio de entropía magnética respecto al campo para materiales con una transición de fase magnética de segundo orden puede ser bien descrita por  $|\Delta S_M| \propto H^n$ , donde  $n$  depende del estado magnético de la muestra. Para materiales ferromagnéticos, que obedecen la teoría del campo medio (TCM),  $n(T_C)$  es igual a  $2/3$  y la relación puede expresarse como  $|\Delta S_M| \propto (\mu_0 H/T_C)^{2/3}$  a  $T_C$  [Debnath et al., 2013]. Entonces, el cumplimiento de la relación del campo medio  $|\Delta S_M| \propto (\mu_0 H/T_C)^{2/3}$  es otro criterio

para establecer la existencia de una transición de fase magnética de segundo orden.

## IV. Metodología experimental.

### 4.1 Preparación de muestras

#### Aleaciones intermetálicas SmCoFe

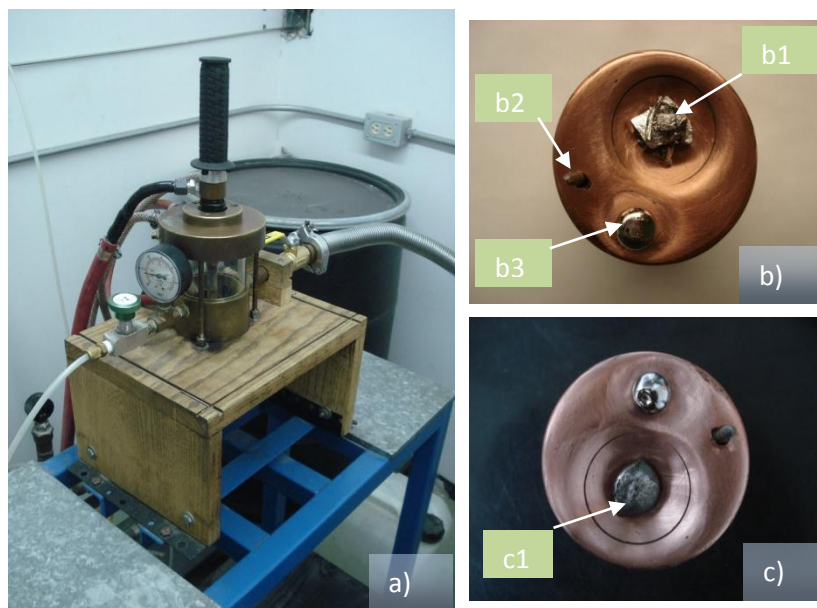
Las muestras fueron elaboradas partiendo de los elementos Sm, Co y Fe, todos ellos de la marca Alfa Aesar, con un 99.99% de pureza y dispuestos en trozos. La cantidad necesaria de cada elemento para cada una de las composiciones  $\text{SmCo}_{2-x}\text{Fe}_x$  se calculó a partir de los pesos atómicos de cada elemento así como de su respectivo porcentaje en peso para el compuesto, tomando como base elaborar un total de tres gramos para cada una de las composiciones. Se tomó un excedente de 1.5 % Sm ya que se sabe que este sufre evaporación durante el proceso de fusión en horno de arco eléctrico.

Cada elemento fue extraído de su recipiente, pesado de acuerdo a los valores de la composición calculada y posteriormente sus posibles impurezas superficiales fueron removidas mediante tallado con bisturí quirúrgico. La limpieza se realizó de manera detallada para no afectar el producto final de la fusión.

Los elementos se colocaron en un porta muestras de cobre de manera que el que posee el punto de fusión más alto quedara en la parte superior y subsecuentemente los demás en orden descendente (Fe, Co, Sm); esto con el propósito de disminuir la cantidad de Samario que se evapora durante la fusión y que el elemento con mayor punto de fusión interactuara primero con el arco eléctrico. Sobre el porta muestras se colocó un trozo de Ti sólido y un electrodo de Tungsteno (2% Torio). La figura 4.1 Muestra el acomodo de estos distintos componentes en el porta muestras.

Posteriormente se situó el porta muestras dentro de la cámara del horno; en ella se realizó un vacío previo con bomba mecánica hasta alcanzar los  $10^{-3}$  mbar y posteriormente un alto vacío usando la bomba difusora hasta alcanzar los  $10^{-6}$  mbar. Este proceso de vacío se llevó a cabo en tres ocasiones, llenando con Argón la cámara entre cada una de ellas con el objetivo de tener una atmosfera en la que el Argón sea mucho más abundante que el oxígeno.

A continuación los elementos de la muestra se fundieron en el horno de arco eléctrico dentro de una atmosfera controlada de Argón. Se realizaron tres fusiones, en cada una de ellas se dio vuelta al botón de muestra resultante para mejorar la homogeneidad de la aleación. Previo a cada fusión se fundió un fragmento de Ti sólido para prevenir el riesgo de oxidación ya que este a alta temperatura tiene la propiedad de absorber oxígeno; el cual pudiera prevalecer dentro de la cámara del horno de arco aún después de haber realizado vacío e introducido Argón en tres ocasiones. En la figura 4.1 Se observa el horno de arco eléctrico y la muestra recién fundida.



**Fig. 4.1.** a) Horno de arco eléctrico. b) Porta muestras de cobre; b1 elementos antes de fundir, b2 electrodo de Tungsteno, b3 Titanio. c) Porta muestras de cobre; c1 elementos recién fundidos.

La aleación fue fragmentada dentro de un vaso de acero mediante el golpeteo con un émbolo del mismo material. Posteriormente, ciertas cantidades del material fueron seleccionadas para las distintas técnicas de caracterización que se utilizaron.

#### Manganitas $La_{0.7}Ca_{0.3-x}Sr_xMnO_3$

Las composiciones estudiadas han sido fabricadas por medio del método de reacción en estado sólido a alta temperatura. Los polvos precursores  $La_2O_3$  (99.99%),  $Mn_2O_3$  (99%), y  $SrCO_3$  (99.9%) de la marca sigma aldrich, así como

$\text{CaCO}_3$  (99.99%) de la marca Alfa Aesar (fig. 4.2 a) se pesaron estequiométricamente según la composición deseada. Posteriormente se mezclan en un mortero de ágata y luego se usa la molienda de baja energía para disminuir y homogenizar el tamaño de partícula usando un molino tipo planetario pulverisette 7 (fig.4.2 c) durante 4 horas. Después esta muestra en polvo se somete a una presinterización al aire de 750 °C durante 15 horas con el propósito de liberar  $\text{CO}_2$ . En una segunda etapa, la muestra se vuelve a moler durante 4 horas en el molino y luego los polvos reciben una nueva presinterización ahora a una temperatura de 950 °C durante 18 horas en atmósfera de aire para terminar con la liberación de  $\text{CO}_2$  de los precursores y continuar de manera más activa el proceso de difusión. En ambas presinterizaciones, la muestra se dejó enfriar dentro del horno.

Para concluir la muestra presinterizada se somete nuevamente a molienda durante 4 horas para después pesar 0.3g de esta y formar una pastilla. Esta pastilla se formó dentro de un dado de acero inoxidable de 1cm de diámetro bajo una presión de 3 toneladas aplicada durante 1.5 minutos. Después de cada molienda los polvos se sometieron a una deshumidificación en un horno de baja temperatura a 110°C durante 15 minutos debido a que el  $\text{La}_2\text{O}_3$  es muy higroscópico. Las pastillas resultantes se sometieron a un tratamiento térmico de sinterización de 1300 °C durante 24 h dentro de un horno tubular.

En la molienda de baja energía se utilizaron viales de acero inoxidable con una capacidad de 200  $\text{cm}^3$  y las bolas son de acero endurecido de grado industrial de 12.7 mm de diámetro (fig. 4.2 b). Se usó una relación de 12:1 en cuanto al peso de las bolas respecto al de la muestra; la cantidad de muestra a preparar es de 3g, de manera que 4 bolas en el vial con un peso aproximado de 8.39g fueron utilizadas. Las condiciones establecidas para la molienda son: moler por 4 horas a 180 rpm, con un tiempo de 30 min de molienda y 10 min de descanso para evitar el calentamiento tanto del molino como del vial. Para la limpieza del vial se usaron 5g de trozos de vidrio, estos se molieron a una velocidad de 150 rpm durante un tiempo de 2 horas. Posteriormente el vial se somete a una limpieza con arena a presión de aire para quitar los residuos de vidrio y material restante luego se realizó un lavado con agua y jabón para los residuos de arena. La limpieza de las bolas se realiza por medio de arena a presión de aire aplicada dentro de un cedazo.

Las presinterizaciones y la sinterización final se realizaron en crisoles de alúmina. El propósito de las presinterizaciones es descomponer los carbonatos a altas temperaturas para la obtención de granos finos de los óxidos correspondientes, que tengan una gran área superficial y alta reactividad. Mientras que la finalidad de la sinterización es obtener una reacción química completa por medio del incremento del área de contacto de los reactantes tanto como sea posible por medio del prensado.





**Fig. 4.2.** a) Los compuestos precursores  $Mn_2O_3$ ,  $SrCO_3$ ,  $CaCO_3$  y  $La_2O_3$ , b) Uno de los viales de acero inoxidable y las bolas de acero endurecido de grado industrial. c) Molino planetario de baja energía Pulverisette 7.

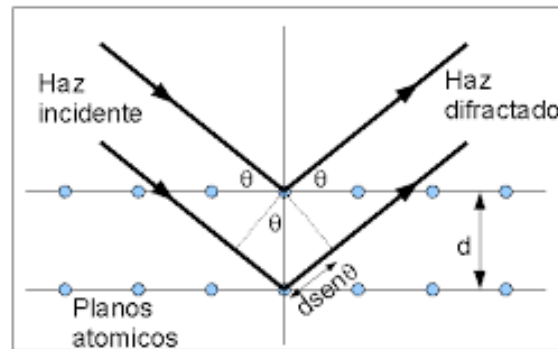
## 4.2 Técnicas experimentales de caracterización.

La caracterización de los compuestos intermetálicos  $SmCo_{2-x}Fe_x$  y las manganitas del sistema  $La_{0.7}Ca_{0.3-x}Sr_xMnO_3$  se realizó mediante las siguientes técnicas experimentales: Difracción de rayos X (DRX), análisis Rietveld, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB), Espectroscopia Raman y Magnetometría de muestra vibrante (MMV). A continuación se describen brevemente dichas técnicas.

### 4.2.1 Difracción de rayos X.

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de alta energía y con longitudes de onda del orden de  $10^{-10}$  m (1 Å); del mismo orden de las distancias interatómicas en los materiales cristalinos. Fueron descubiertos en 1895 por el físico alemán Wilhelm Roentgen. Estos se producen cuando cualquier partícula cargada eléctricamente de suficiente energía cinética es desacelerada rápidamente. La difracción de rayos X (Fig. 4.3) en cristales resulta de la dispersión de la radiación X por los electrones de los átomos en un cristal. Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido policristalino, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o

iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos que cumple con la interferencia constructiva dada por la ley de Bragg ( $n\lambda = 2d \sin\theta$ ) que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado [Sands, 1975]. Esta ley indica que sólo se tiene interferencia constructiva cuando el haz de longitud de onda  $\lambda$ , incide con un ángulo  $\theta$  sobre una familia de planos equidistantes, con índices de Miller  $(hkl)$  y distancia interplanar  $d_{hkl}$  [Klung y Alexander, 1974].



**Fig. 4.3.** Diagrama que muestra la interacción de los rayos X con los planos cristalinos, la cual se rige por la ley de Bragg.

El fenómeno de la difracción de rayos X es usado como un método de alta tecnología no destructivo para el análisis estructural de un amplio campo de materiales. En la presente investigación la difracción de rayos X de polvos se utiliza para determinar el patrón de difracción de las muestras. Dicho patrón permite una rápida identificación cualitativa de las fases presentes, así como la determinación de los parámetros de red [Cullity y Stock, 2001].

Para la caracterización de las muestras se utilizó un difractómetro de rayos X de la marca Panalytical modelo X'Pert Pro-MPD (Fig. 4.4). Los patrones se determinaron con un paso de 0.02 grados, utilizando como radiación la línea  $K\alpha$  del cobre ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ).





**Fig. 4.4.** Difractómetro de la marca Panalytical modelo X'PertPro-MPD utilizado en las mediciones de la presente investigación.

#### 4.2.2 *Análisis Rietveld.*

Es una técnica desarrollada por Hugo Rietveld en la década de 1960 para su uso en la caracterización de materiales cristalinos. Esta técnica consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos-x utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales del material así como instrumentales. Los parámetros seleccionados van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico [Ramón, 2007].

La difracción de policristales usando el método de Rietveld, conduce actualmente a un nivel muy elevado de detalle en la interpretación cuantitativa de los patrones de difracción que se obtienen en un difractómetro de polvos. Esta interpretación incluye la identificación cualitativa y el análisis cuantitativo de fases, la medición precisa de parámetros reticulares, la evaluación de la textura, la caracterización de imperfecciones tales como microdeformaciones y/o tamaño pequeño de cristalita y el refinamiento de las posiciones y ocupaciones de los lugares asociados a los átomos de las estructuras cristalinas investigadas [Fuentes, 2004].

#### 4.2.3 Microscopía electrónica de barrido.

El microscopio electrónico es utilizado cuando se requiere visualizar detalles de tamaño inferior al rango de longitudes de onda que abarca la luz visible en el espectro electromagnético. La gran capacidad de resolución de este microscopio es debido a que utiliza como fuente de luz una emisión lineal de electrones. Los electrones acelerados, como toda carga eléctrica en movimiento, producen una radiación electromagnética cuya longitud de onda es proporcionalmente inversa a la velocidad, resultando varios órdenes de magnitud inferior a la luz visible [Jacobs y Kilduff, 2001].

En el microscopio electrónico, un filamento emite un haz de electrones que es acelerado por medio de una diferencia de potencial entre un cátodo y un ánodo. Este haz de electrones se condensa mediante el uso de lentes electromagnéticas y se focaliza sobre la superficie de la muestra, de manera que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. Los electrones que se hicieron incidir interactúan sobre la muestra de manera que de todas las formas de radiación resultantes en tal interacción existen dos que son fundamentales en el funcionamiento del microscopio electrónico de barrido: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los electrones secundarios son de baja energía y resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes más cercanos a la superficie de la muestra. Los electrones retrodispersados son electrones del haz incidente que han interactuado con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material [Jacobs y Kilduff, 2001].

La señal emitida por la radiación resultante de la interacción se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda emisora. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda emisora barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda.

La capacidad de resolución del microscopio está determinada directamente por el área mínima que la sonda emisora es capaz de escanear.

Las micrografías y análisis composicional EDS realizados en el presente trabajo, se llevaron a cabo en un Microscopio electrónico de barrido de la marca JEOL modelo JSM-7401F con analizador EDAX marca Oxford modelo INCA Penta FETX3 (Fig. 4.5). Las observaciones y análisis se llevaron a cabo con un voltaje de operación de 15 KV.



**Fig. 4.5.** Microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-7401F con analizador EDAX marca Oxford modelo INCA Penta FETX3 utilizados en la caracterización para este proyecto.

#### 4.2.4 Calorimetría diferencial de barrido.

La calorimetría diferencial de barrido (CDB) es una técnica termo-analítica en la que la diferencia de calor entregado o absorbido por una muestra y su referencia es medida como función de su temperatura [González, 1985].

Cuando los átomos en un material presentan alguna variación en su posición atómica relativa, estos tienen asociado un cambio en su energía de interacción molecular. Si la muestra presenta una transición de fase es decir una variación en el posicionamiento atómico, la diferencia de energía entre la configuración inicial y final a nivel microscópico, tiende a mostrarse macroscópicamente como calor cedido o absorbido por el material [González, 1985].

En la calorimetría diferencial de barrido, la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia es utilizada para controlar un sistema electrónico de regulación, con la finalidad de mantener una misma temperatura para la muestra y la referencia. Determinando la diferencia de flujo calorífico entre la muestra y la referencia, los calorímetros son capaces de medir la cantidad de calor absorbido o eliminado en las transiciones de fase [González, 1985]. Esta técnica no requiere de variación de masa para llevar a cabo la detección y registro de una transformación en una muestra. Además, permite analizar la forma en que se llevó a cabo la transformación

Cualquier transformación que ocurra en un material que conlleve variaciones de energía puede ser observada mediante CDB. La caracterización de las variaciones energéticas se hace empleando la medición de la entalpía  $\Delta H$ . Cuando ocurre que  $\Delta H > 0$ , se asocia con un efecto endotérmico, y si  $\Delta H < 0$  se asocia a un efecto exotérmico [González, 1985].

Las mediciones de calorimetría realizadas en este trabajo se llevaron a cabo en un calorímetro de la marca TA Instruments modelo DSC Q200 mostrado en la figura 4.6.



**Fig. 4.6.** Calorímetro Diferencial de Barrido de la marca TA Instruments modelo DSC Q200. utilizado en el presente proyecto.

#### 4.2.5 Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman es una técnica espectroscópica basada en la dispersión inelástica de la luz monocromática, usualmente proveniente de una fuente láser. Esta utiliza la luz dispersada para adquirir conocimiento sobre las vibraciones moleculares las cuales pueden proveer información acerca de la estructura, simetría, entorno electrónico y enlaces de las moléculas además de que puede utilizarse para estudiar muestras líquidas, sólidas y gaseosas [Ruchita y Agrawal, 2011]. En 1928, un físico hindú Chandrashekhara Venkata Raman descubrió el fenómeno de la dispersión inelástica de la luz, conocido como el efecto Raman. Este explica el desplazamiento en longitud de onda de una pequeña fracción de radiación dispersada por moléculas, que tiene diferente frecuencia de aquella del haz incidente. Este desplazamiento en longitud de onda depende de la estructura química de las moléculas responsables de la dispersión.

El efecto Raman ocurre cuando la luz incide sobre una molécula e interacciona con la nube de electrones y los enlaces de esta. La irradiación de una molécula

con una luz monocromática siempre resulta en dos tipos de dispersión de luz, elástica e inelástica. En la dispersión elástica (dispersión Rayleigh), no se produce cambio en la frecuencia del fotón o no hay ningún cambio en su longitud de onda y energía [Ruchita y Agrawal, 2011]. En consecuencia la dispersión Rayleigh no guarda información con respecto a los niveles de energía vibracional de la muestra [Kalantri et al. 2010]. En la dispersión inelástica (Dispersión Raman), un fotón excita la molécula a partir de su estado base a un estado virtual de energía con una duración del orden de los  $10^{-14}$  segundos. Cuando la molécula emite un fotón y regresa a su estado base, esta regresa a un estado rotacional o vibracional diferente. La diferencia en energía entre el estado original y este nuevo estado es lo que lleva a un desplazamiento en la frecuencia de los fotones emitidos lejos de la frecuencia de excitación [Kalantri et al. 2010].

Para las mediciones de la presente investigación se utilizó un espectrómetro Raman de la marca Horiba modelo LabRam HR VIS 633 con láser He-Pe de 632.8 nm mostrado en la figura 4.7. La resolución utilizada es de  $1 \text{ cm}^{-1}$ .



**Fig. 4.7.** Espectrómetro Raman marca Horiba modelo LabRam HR VIS 633 usado en el presente proyecto.

#### 4.2.6 Magnetometría de muestra vibrante.

Esta técnica experimental fue desarrollada en 1956 por el científico del MIT Simon Foner, EGG Princeton. Este tiene un diseño flexible y combina alta sensibilidad con el fácil montaje e intercambio de la muestra [Cullity y Graham, 2009].

En el MMV polvos, aglomerados y películas delgadas pueden ser medidas y estudiadas. Algunas de las mediciones más comunes realizadas son: los lasos de histéresis, susceptibilidad o magnetización de saturación en función de la

temperatura (análisis termomagnético), curvas de magnetización como función del ángulo (anisotropía), y magnetización como función del tiempo [Cullity y Graham, 2009].

#### Principio de operación

Un magnetómetro de muestra vibrante obedece la ley de inducción de Faraday la cual establece que un campo magnético cambiante inducirá una fuerza electromotriz (fem), según la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = -\frac{d\Phi_B}{dt}$$

donde  $\Phi_B$  es el flujo magnético y  $t$  el tiempo. Esta fem puede ser medida y proporcionar información sobre el campo magnético cambiante [Resnick et al. 2002].

Para medir, la muestra es colocada dentro de un campo magnético constante. Si la muestra es de naturaleza magnética este campo magnético constante la magnetizará, alineando los momentos magnéticos de los cristales individuales en la dirección del campo. El momento de dipolo magnético de la muestra creará un campo magnético alrededor de ésta y conforme la muestra se mueva hacia arriba y hacia abajo (debido a la vibración en el magnetómetro) el campo magnético alrededor de esta cambiará como función del tiempo y podrá ser medido por un conjunto de bobinas receptoras [Cullity y Graham, 2009].

El campo magnético alternante provocará una fem en las bobinas receptoras de acuerdo con la ley de inducción de Faraday. Esta corriente será proporcional a la magnetización de la muestra. Entre más grande sea la magnetización más grande será la corriente inducida [Cullity y Graham, 2009].

Para la medición de las propiedades magnéticas se utilizó un sistema PPMS (Physical Property Measurement System) de la marca Quantum Design con magnetómetro de muestra vibrante (Fig. 4.8).



**Fig. 4.8.** Sistema PPMS con magnetómetro de muestra vibrante (MMV).

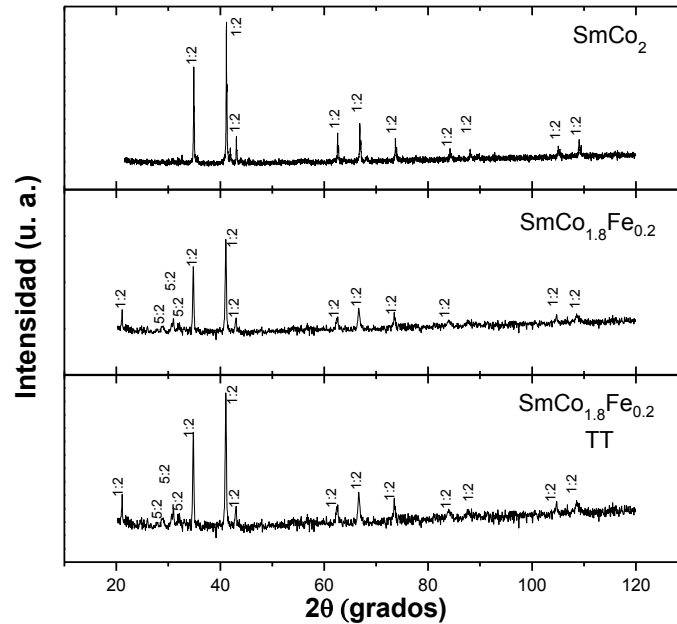
## V.- Resultados y discusión.

### 5.1 Caracterización de compuestos $SmCoFe$ .

#### Difracción de rayos X y análisis Rietveld.

De acuerdo con la figura 5.1, para la muestra  $SmCo_2$ , la fase de Laves cubica principal 1:2 y una cantidad apenas distinguible de la fase secundaria hexagonal 2:7 fueron identificadas, mientras que para las muestras  $SmCo_{1.8}Fe_{0.2}$  y  $SmCo_{1.8}Fe_{0.2}$  con tratamiento térmico (TT), la fase cubica principal 1:2 y la fase secundaria hexagonal 5:2 fue identificada.





**Fig. 5.1** Patrones de difracción de rayos X para los polvos de las muestras  $\text{SmCo}_2$ ,  $\text{SmCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}$  y  $\text{SmCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}$  con tratamiento térmico.

Para ambas muestras de  $\text{SmCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}$ , los ángulos de difracción de la fase cubica principal están desplazados a menores ángulos comparados con aquellos reportados en el archivo cristalográfico (ICSD), lo cual está relacionado al radio atómico mayor del átomo de Fe (1.26 Å) comparado con el de Co (1.25 Å). Para la muestra  $\text{SmCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}$  se observa un patrón más definido para la fase cubica de Laves principal 1:2 y desplazamientos angulares menores a 1°.

Los análisis de fases con porcentaje en peso (%p), se muestran en la tabla 5.1. Para la muestra  $\text{SmCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}$  TT el volumen calculado de la celda unitaria es de  $386.126 \text{ \AA}^3$  y de  $386.605 \text{ \AA}^3$  para la muestra  $\text{SmCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}$  y ambos son mayores que el volumen de  $382.82 \text{ \AA}^3$  correspondiente a la celda unitaria nominal del  $\text{SmCo}_2$ . El incremento en el volumen de la celda unitaria en el compuesto 1:2 determinado por el método de Rietveld indica la incorporación sustitucional de Fe. Un incremento despreciable en el volumen de la fase secundaria hexagonal 5:2 fue identificado para estas mismas muestras.

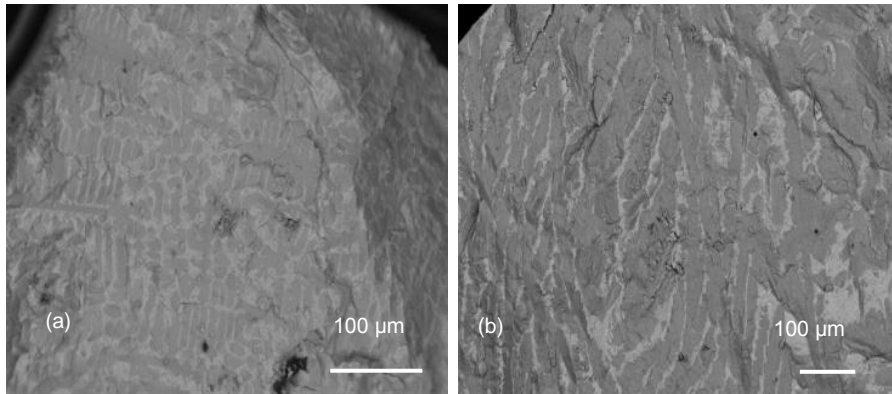
**Tabla 5.1.** Análisis Rietveld para la cuantificación de fases en los compuestos SmCoFe (%p)

Fase	$\text{SmCo}_2$	$\text{Sm}_2\text{Co}_7$	$\text{Sm}_5\text{Co}_2$
ICSD	625219	2054	327
$\text{SmCo}_2$	86.7%	13.3 %	-
$\text{SmCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}$	72.24 %	-	27.76 %
$\text{SmCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}$ TT	72.65 %	-	27.35 %



### Microscopia electrónica de barrido.

En las micrografías obtenidas por microscopia electrónica de barrido de la figura 5.2 se identifica una microestructura tipo dendrítica para las muestras  $\text{SmCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}$  y  $\text{SmCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}$  TT respectivamente. Las zonas más oscuras corresponden a la fase de Laves cubica principal, y las zonas más claras corresponden a la fase hexagonal secundaria 5:2, de acuerdo con el análisis químico semicuantitativo.



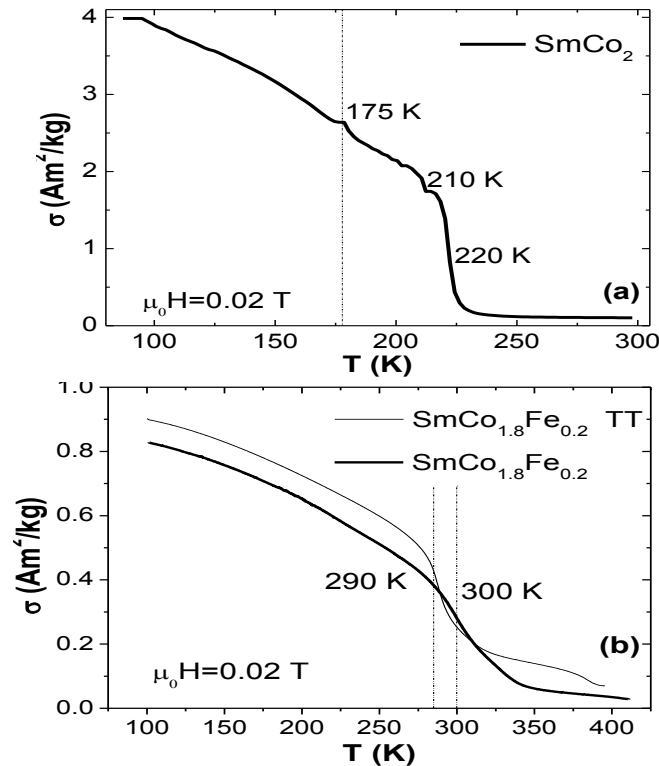
**Fig. 5.2.** (a) Micrografía de la muestra  $\text{SmCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}$  y (b) Micrografía de la muestra  $\text{SmCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}$  con tratamiento térmico.

### Magnetometría

En la figura 5.3 (a), se pueden observar dos cambios notables a 210 K y 175 K en la curva termomagnética del  $\text{SmCo}_2$  medida de 300 a 90 K bajo un campo magnético aplicado de  $\mu_0 H = 0.02$  T. De acuerdo a la referencia [Kapusta et al. 1998] el cambio a 210 K es una distorsión romboédrica de la red cubica cristalina del  $\text{SmCo}_2$ , pero los autores no califican el orden de la transición estructural. El cambio a 175 K es acreditado a una transición de reorientación de espines observada de manera similar en otras fases de Laves como en el  $\text{SmFe}_2$ , donde la orientación del espín cambia de la dirección [011] a la [111] cuando la temperatura es más alta que 175 K [van Diepen et al., 1973]. La temperatura de Curie de transición ferromagnética a paramagnética fue determinada a los 220 K.

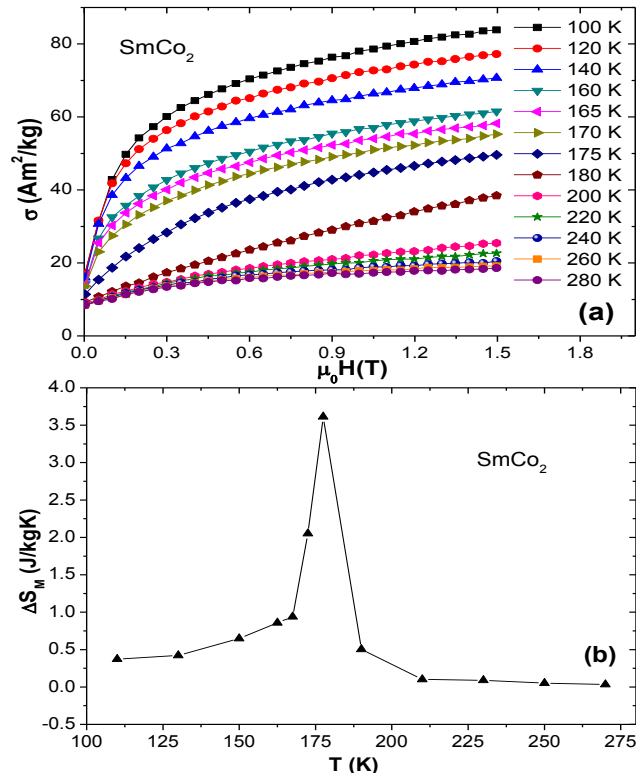
En la figura 5.3 (b) se observa una transición de ferromagnético a paramagnético para la muestra  $\text{SmCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}$  con y sin tratamiento térmico respectivamente; estas curvas termomagnéticas fueron medidas de 400 a 100 K bajo un campo magnético aplicado de  $\mu_0 H = 0.02$  T. Se puede observar que el cambio de magnetización a la temperatura de Curie es más abrupto en la muestra tratada

térmicamente, lo cual es debido probablemente, a una distribución más homogénea del Fe.



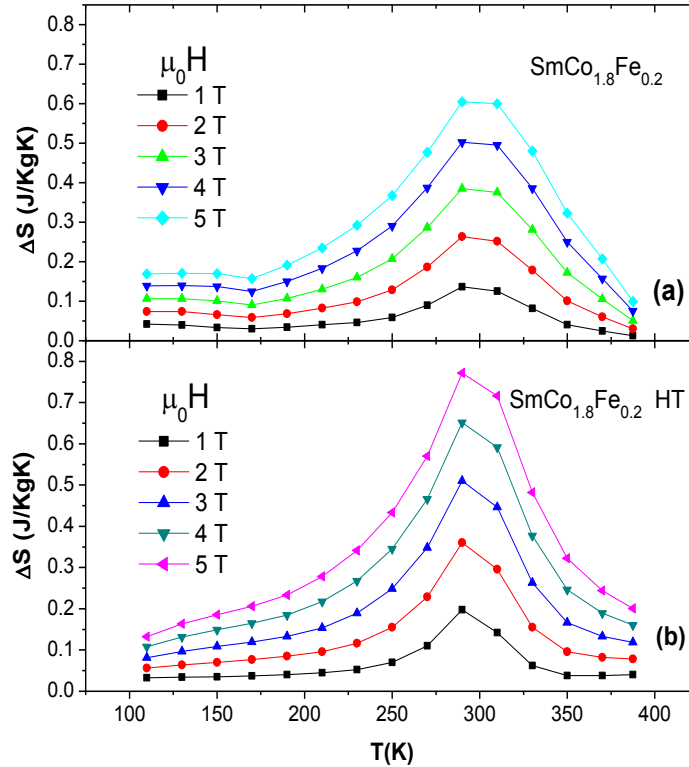
**Fig. 5.3.** Curvas termomagnéticas para los polvos prensados (a)  $\text{SmCo}_2$ , (b)  $\text{SmCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}$  y  $\text{SmCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}$  TT.

La figura 5.4 (a) muestra las curvas de magnetización isotérmica para los polvos prensados de  $\text{SmCo}_2$  medidos para temperaturas entre 100 y 280 K con campo magnético aplicado de  $\mu_0 H = 0$  hasta 1.5 T. La figura 5.4 (b) muestra la curva del cambio de entropía magnética calculado a partir de estas isotermas de magnetización. El cambio máximo de entropía magnética  $\Delta S_M = 3.61$  J/kg·K, ocurre en la temperatura de reorientación de espines (175 K) y esta es más grande que el cambio de entropía magnética a la temperatura de Curie (220 K). La capacidad refrigerativa calculada (CR) es de 37 J/kg.



**Fig. 5.4.** (a) Isotermas de magnetización y (b) Cambio de entropía magnética para los polvos prensados de SmCo<sub>2</sub>.

Las curvas isotérmicas de magnetización para los polvos prensados de SmCo<sub>1.8</sub>Fe<sub>0.2</sub> tratados y no tratados térmicamente se midieron de 100 a 395 K con campos magnéticos aplicados de  $\mu_0 H = 0$  hasta 5 T. Las figuras 5.5 (a) y 5.5 (b) muestran las curvas del cambio de entropía magnética calculada correspondiente, donde se puede observar que el efecto magnetocalórico es proporcional al campo magnético aplicado. El máximo cambio de entropía magnética de la muestra SmCo<sub>1.8</sub>Fe<sub>0.2</sub> sin tratamiento térmico es de  $\Delta S_M = 0.20$  J/kg·K a 300 K para  $\mu_0 H = 1.5$  T, y la capacidad refrigerativa calculada (CR) es de 13.5 J/kg. Para la muestra SmCo<sub>1.8</sub>Fe<sub>0.2</sub> tratada térmicamente, el máximo cambio de entropía magnética es  $\Delta S_M = 0.28$  J/kg·K a 290 K para  $\mu_0 H = 1.5$  T y la CR calculada es de 13.5 J/kg·K. La muestra tratada térmicamente muestra un ligero incremento del valor máximo de la entropía magnética, relacionado probablemente a una distribución más homogénea de Fe. El rango de la CR en los compuestos dopados con Fe es más amplio que para el compuesto SmCo<sub>2</sub> pero el máximo cambio de entropía magnética no es suficiente para hacer diferencia. El cambio de entropía magnética para el SmCo<sub>2</sub> es varias veces superior que para los compuestos SmCo<sub>1.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>, pero el origen de cada uno es diferente. Si el cambio de entropía magnética a  $T_C = 220$  K en el SmCo<sub>2</sub> ( $\Delta S_M = 0.09$  J/kg·K) se compara con aquellos ( $T_C = 300$  K y 290 K respectivamente) de los compuestos dopados con Fe ( $\Delta S_M = 0.20$  y 0.28 J/kg·K respectivamente), la magnitud de cada uno es del mismo orden.



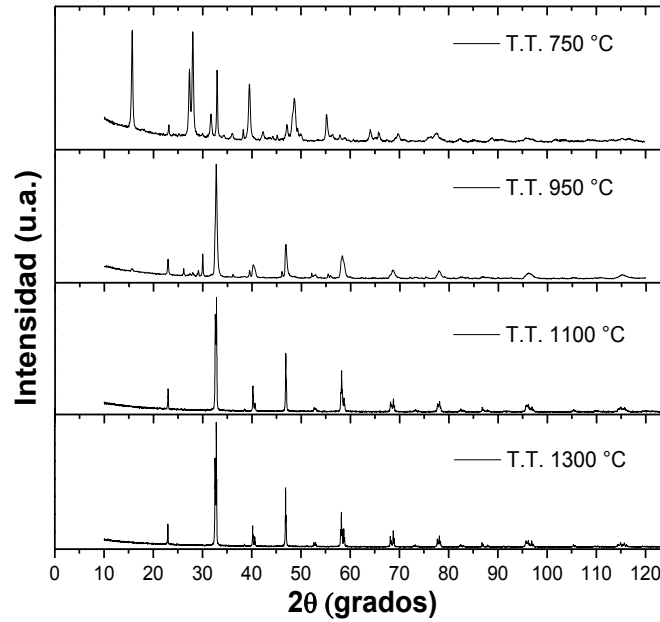
**Fig. 5.5.** Cambio de entropía magnética para **(a)**  $\text{SmCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}$  y **(b)**  $\text{SmCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}$  TT.

## 5.2 Caracterización de las manganitas del sistema $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ .

### 5.2.1 $\text{Sr}=0.15$ .

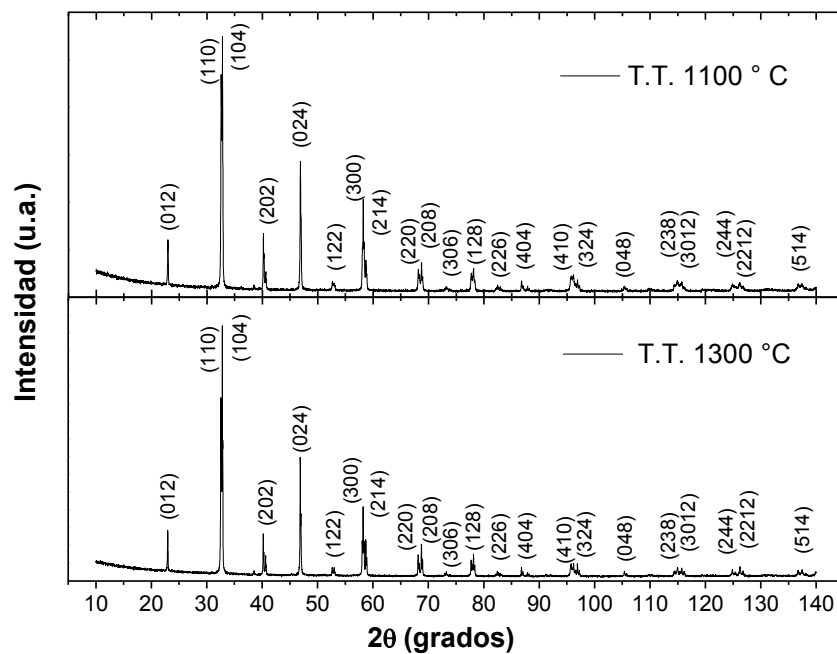
#### Difracción de rayos X y análisis Rietveld.

Mediante la técnica de difracción de rayos X se obtuvieron patrones de difracción para la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  con tratamientos térmicos de presinterización de 750 °C por 15 horas y 950 °C por 18 horas así como de sinterización a 1100 °C y 1300 °C durante 24 horas.



**Fig. 5.6** Patrones de difracción para la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  con sinterización final a 1100 y 1300 °C.

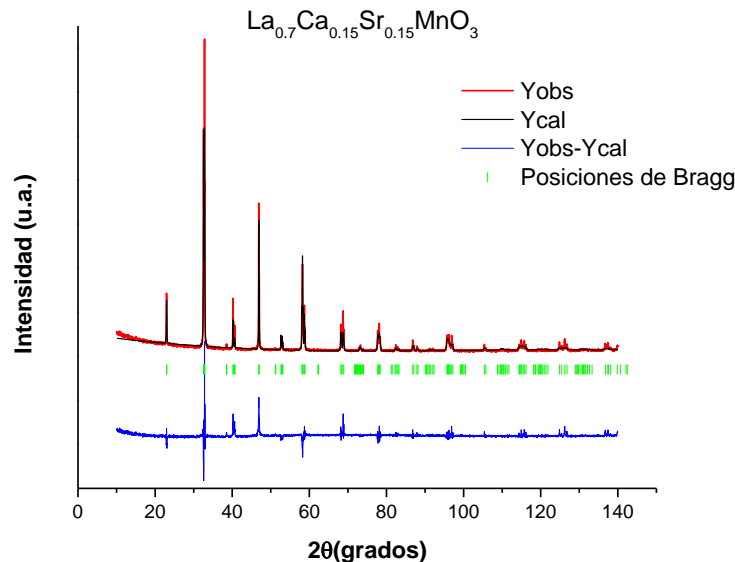
En la figura 5.6 se observa la evolución de los patrones de difracción a partir de las presinterizaciones a 750 y 950 °C hasta su sinterización final a 1100 °C y 1300 °C. En este difractograma se observa como algunos picos de difracción desaparecen y como otros se afinan; esto ocurre como resultado del proceso de difusión hasta que la reacción está completa.



**Fig. 5.7** Patrones de difracción indexados para la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  con sinterizaciones a 1100 °C y a 1300 °C.

En la figura 5.7 se observan los difractogramas para los polvos obtenidos de las sinterizaciones a 1100 °C y a 1300 °C, ambos indexados por medio de la ficha cristalográfica PDF 01-071-5287. Todos los picos de difracción indexados para uno y otro tratamiento corresponden de manera muy precisa al sistema romboedral de la ficha cristalográfica utilizada, además no existen picos sin indexar que correspondan a fases secundarias por lo que se puede concluir que el compuesto posee fase única acorde a esta técnica. Los patrones no muestran desplazamiento de los picos por lo que coinciden en los planos difractados a los mismos ángulos, la diferencia apreciable es que los picos de la muestra sinterizada a 1300 °C están más definidos.

La figura 5.8 muestra el refinamiento Rietveld obtenido a partir del patrón de difracción de rayos X para la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ . La información cristalográfica para el refinamiento Rietveld se obtuvo de la base de datos ICSD con código 56629. El sistema cristalino identificado corresponde al romboedral con grupo espacial R-3c.



**Fig. 5.8** Patrón de difracción de rayos X y refinamiento Rietveld de los polvos de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  obtenidos.

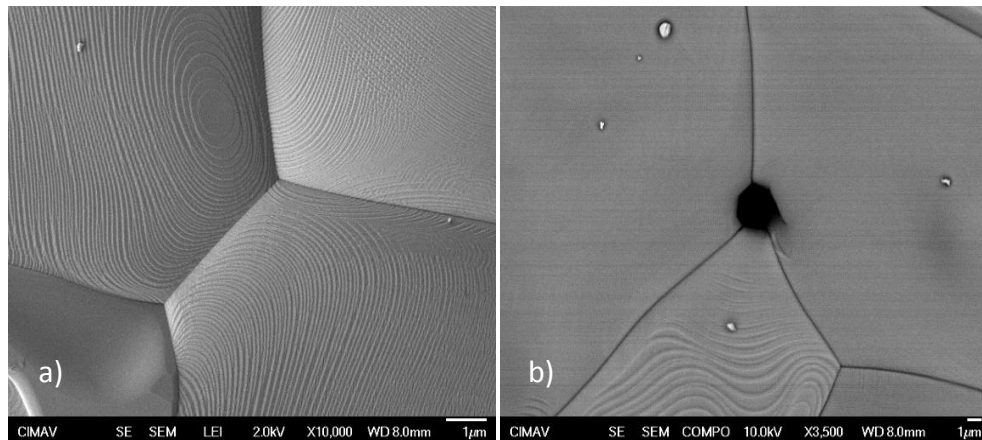
En la figura 5.8 el patrón de difracción de rayos X identificado en color rojo corresponde al patrón experimental; en color negro aparece el patrón teórico obtenido mediante el método de Rietveld; en color azul se observa el gráfico obtenido de la diferencia entre el patrón de difracción de rayos X experimental y el

teórico, en color verde se observan las posiciones de Bragg para las cuales los planos cristalinos de cada una de las fases difractan rayos X.

#### Microscopia electrónica de barrido.

Con la técnica de microscopia electrónica de barrido se obtuvieron diferentes micrografías así como análisis composicionales semicuantitativos mediante la técnica EDS.

Las micrografías que se muestran en la figura 5.9 pertenecen a la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  sinterizada a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . En la imagen de la figura 5.9 (a) se observa la morfología de la muestra obtenida por electrones secundarios. En ella las fronteras de grano en la muestra son claramente definidas y se aprecia una zona lisa y otra con textura aparente en forma de ondas. En la figura 5.9 (b) se aprecia una micrografía obtenida por electrones retrodispersados; en ella puede apreciarse un contraste homogéneo entre granos, lo que indica una buena distribución elemental.



**Fig. 5.9.** Micrografías de la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  sinterizada a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . **a)** Electrones secundarios, el aumento es de 10000 X y la escala es de  $1\text{ }\mu\text{m}$ . **b)** Electrones retrodispersados el aumento es de 3500 X y la escala es de  $1\text{ }\mu\text{m}$ .

En el análisis elemental EDS que se describe en la tabla 5.2 se puede observar que la cuantificación general de la muestra es aproximadamente homogénea salvo un poco de diferencia de alrededor del 2% para los elementos Mn y La. La cuantificación de la zona ondulada en la micrografía está muy cercana a la composición nominal únicamente difiriendo en menos del 3% para el oxígeno y el manganeso, mientras que en la zona lisa ocurre de esta misma manera. Esto es



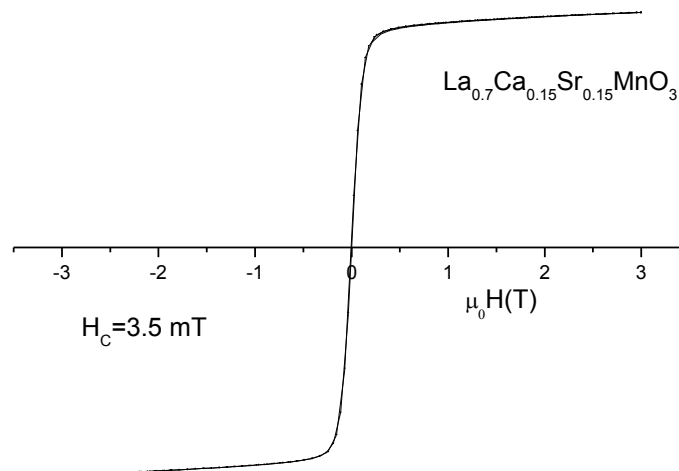
interesante ya que aparentemente estas zonas tienen diferente microestructura pero la misma composición química según el análisis EDS.

Tabla 5.2 Resultados del análisis de composición química semicuantitativo realizado por EDS para cada una de las zonas de interés en el compuesto  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  sinterizado a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ .

	Composición nominal		Cuantificación general		Cuantificación zona ondulada		Cuantificación zona lisa	
	% peso	% at.	% peso	% at.	% peso	% at.	% peso	% at.
<b>La</b>	44.3	14	46.7	15.35	43.24	12.65	43.31	12.44
<b>Ca</b>	2.7	3	3.16	3.22	2.76	2.80	2.92	2.91
<b>Sr</b>	6	3	5.48	2.86	6.27	2.91	5.41	2.46
<b>Mn</b>	25	20	23.35	18.85	22.01	16.29	21.72	15.77
<b>O</b>	22	60	21.16	58.89	25.72	65.36	26.64	66.43
<b>Total</b>	100		100		100		100	

### Magnetometría

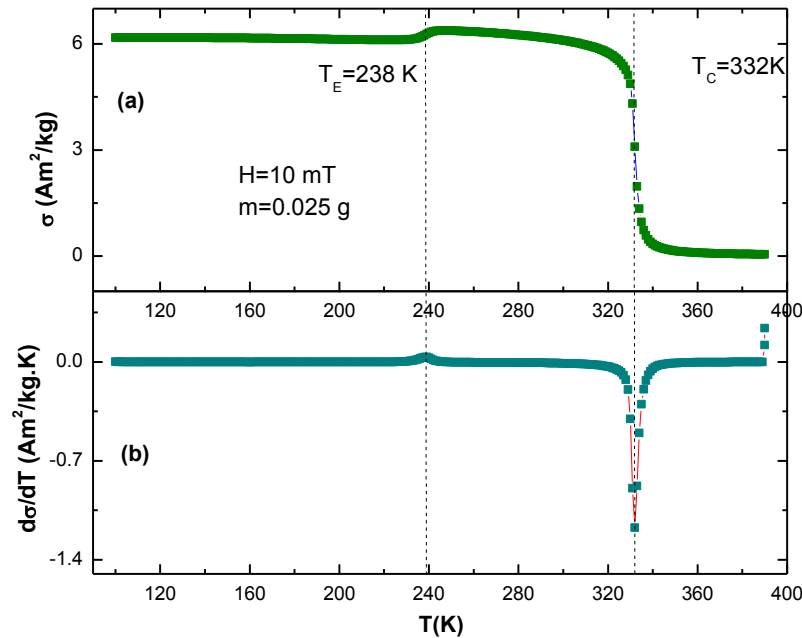
Un lazo de histéresis fue medido con el propósito de identificar el tipo de comportamiento magnético en la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  sinterizada a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  como se muestra en la figura 5.10. El lazo fue medido para un barrido de campo magnético de  $-3$  a  $3\text{ T}$  a temperatura ambiente.



**Fig. 5.10.** Lazo de histéresis para la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  sinterizada a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ .

La muestra tiene un comportamiento de material magnético blando por lo que su respuesta al campo magnético aplicado es inmediata aun a bajos campos y tiende a la saturación de su magnetización rápidamente. Además el campo coercitivo necesario para que la magnetización vuelva a ser cero es muy pequeño (3.5 mT) lo que comprueba de nuevo que es un material de este tipo. Las características descritas anteriormente comprueban que el material tiene el comportamiento esperado.

Se midieron termomagnetogramas a la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  sinterizada a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  con el objetivo de identificar el número y el tipo de transiciones que ocurren además de su temperatura.

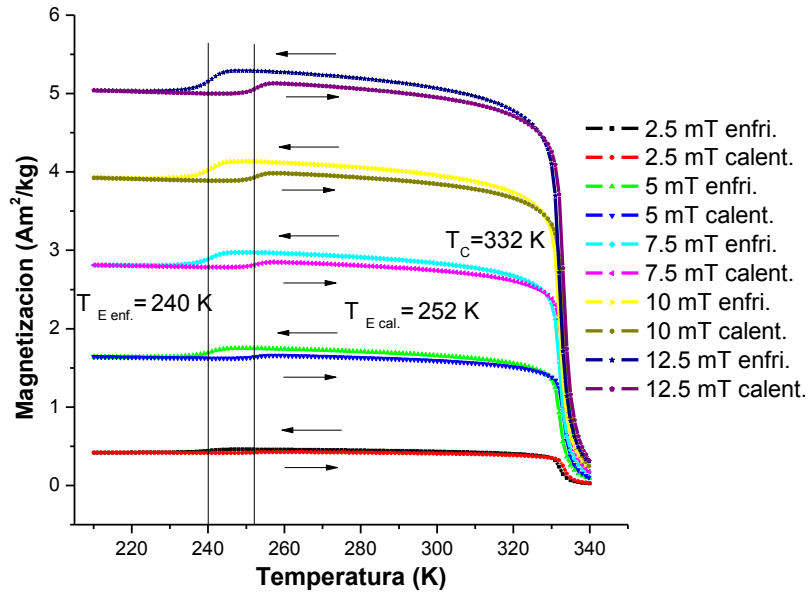


**Fig. 5.11.** (a) Termomagnetograma para la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  sinterizada a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . (b) Derivada del termomagnetograma de la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ .

El termomagnetograma de la figura 5.11 se obtuvo mediante un barrido de temperaturas que va de los 390 K a los 100 K bajo un campo magnético constante de 10 mT. En esta figura se observan dos transiciones claras, una que ocurre a los 238 K y la otra a los 332 K. La que aparece a los 238 K está relacionada con una transición estructural cambiando de ortorrómbica a romboédrica al aumentar la temperatura [Ulyanov et al., 2008].

Con el propósito de identificar el comportamiento tanto térmico como magnético de esta transición estructural se midieron diferentes curvas de magnetización vs temperatura. Esta vez fueron seleccionados diferentes valores de campo

magnético para realizar mediciones de magnetización con barridos de temperatura tanto enfriando como calentando la muestra. La medición se realizó para campos magnéticos constantes de 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 y 12.5 mT en un rango de temperaturas de 210 K a 340 K (fig. 5.12).



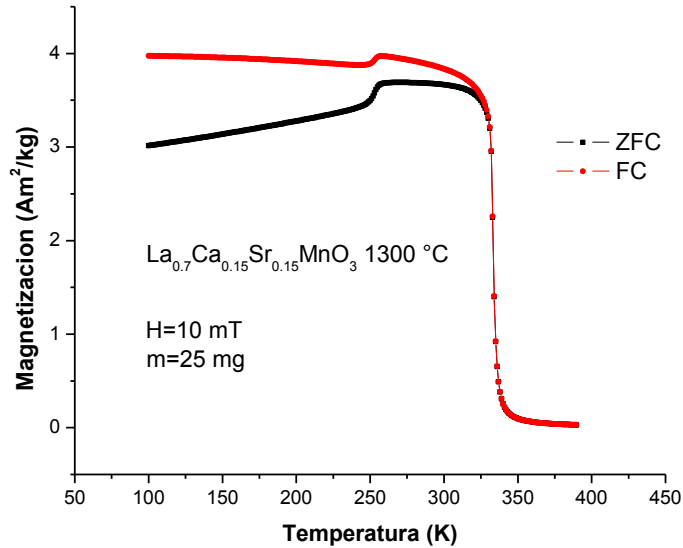
**Fig. 5.12** Termomagnetograma de la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  para diferentes intensidades de campo magnético aplicadas aumentando y disminuyendo la temperatura para cada campo.

En el gráfico de la figura 5.12 se observa el incremento de la magnetización a medida que la intensidad de campo magnético aplicada aumenta. Este incremento en la magnetización también es evidente para la transición estructural ortorrómbica-romboédrica al aumentar su magnetización tanto en el barrido que se hace enfriando como para cuando se hace calentando. Las temperaturas a las que ocurren las transiciones son 239 K en régimen de enfriamiento y 253 K en régimen de calentamiento. Es importante señalar que una histéresis térmica de aproximadamente 10 K se mantiene para cada uno de los campos magnéticos aplicados en la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ , lo que es indicativo de que el campo magnético tiene influencia en la respuesta magnética de una y otra estructura al ocurrir la transición, pero no en el rango de temperaturas donde esta aparece.

La muestra mostró un aumento en su magnetización durante la transición estructural al incrementar el campo magnético aplicado; esto puede estar relacionado con el cambio de los parámetros estructurales en una y otra estructura ya que en las manganitas mixtas, como es en este caso, al cambiar el ángulo de enlace Mn-O-Mn o la distancia de enlace Mn-O estas se ven afectadas en sus propiedades magnéticas. El incremento La aparición de la estructura romboédrica

es acompañada por una supresión parcial de la distorsión ortorrómbica y en consecuencia hay un aumento en el mecanismo de doble intercambio aumentando su magnetización [Khlifi et al., 2011].

Mediciones de Field Cooling (FC) y Zero Field Cooling (ZFC) se llevaron a cabo en la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  bajo un campo magnético de 10 mT como se muestra en la figura 5.13.

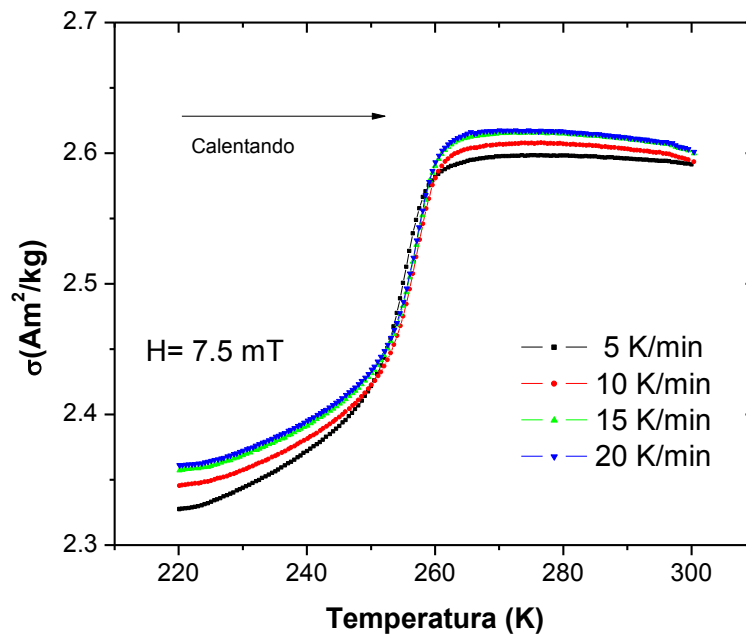


**Fig. 5.13** Mediciones de Zero Field Cooling y Field Cooling bajo un campo constante de 100 Oe para la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ .

Ya que durante el proceso de ZFC no es aplicado ningún campo magnético cuando se enfría la muestra al pasar a través de la temperatura de ordenamiento, los espines se encontrarán bloqueados en direcciones aleatorias en la muestra policristalina. Cuando el campo magnético pequeño se aplica a la temperatura más baja, muy debajo de la temperatura de Curie, la magnitud de la magnetización resultante dependerá de la anisotropía del sistema. Dado que la anisotropía magnética alinea los espines en una dirección preferencial si el sistema es altamente anisotrópico el pequeño campo magnético no será suficiente para rotar los espines en la dirección del campo magnético aplicado y en consecuencia la magnetización será muy pequeña [Joy et al, 1998]. En el caso de la curva ZFC que se observa en la figura 5.13, la anisotropía es baja ya que la respuesta magnética aún está muy cercana a la curva de FC. De lo contrario la magnetización estaría muy por debajo y la anisotropía sería mayor. Para el caso de la magnetización FC esta se mantendrá casi constante si la anisotropía de la muestra es muy baja o se incrementará con el descenso de la temperatura para materiales altamente anisotrópicos [Joy et al, 1998]. En el caso de la curva de FC medida en la figura 5.13 se comprueba de nuevo que la anisotropía es baja para esta muestra ya que la magnetización se mantiene casi constante a temperaturas

por debajo de la temperatura de Curie. Por lo tanto, durante los procesos de FC y ZFC, el campo de anisotropía juega un papel fundamental para determinar la magnetización a una intensidad de campo dada.

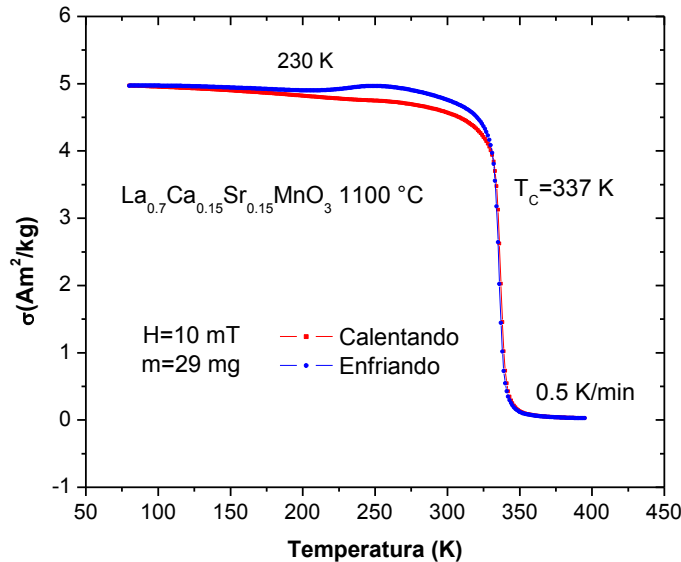
La transición estructural en la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  mostró un aumento en su magnetización cuando el campo constante aplicado se incrementó, además no hubo variación de la temperatura de transición para ninguno de los campos aplicados en régimen de enfriamiento y calentamiento; fue entonces que se hizo de interés observar el comportamiento magnético que la muestra tendría manteniendo un campo constante y variando la velocidad de barrido de la temperatura. Con este objetivo se midió un termomagnetograma con un campo constante de 7.5 mT con velocidades de barrido de temperatura de 5, 10, 15 y 20 K/min en régimen de calentamiento dentro del rango de temperaturas donde ocurre la transición estructural O-R como se muestra en la figura 5.14.



**Fig. 5.14.** Magnetización vs temperatura para la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  sinterizada a 1300 °C con diferentes velocidades de barrido para el rango de temperatura donde se presenta la transición estructural.

En el termomagnetograma mostrado en la figura 5.14 con diferentes velocidades de barrido de temperatura se observa un ligero aumento en la magnetización para cada velocidad de barrido tanto arriba como debajo de la temperatura de transición, lo interesante es que aun variando estas velocidades, la temperatura de transición estructural se encuentra muy cercana para cada una de ellas, aproximadamente a los 253 K lo que está relacionado con la influencia del cambio de estructura en las propiedades magnéticas como se comentó anteriormente.

Para la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  sinterizada a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  se midió un termomagnetograma en régimen de calentamiento y enfriamiento con una rampa de  $0.5\text{ K/min}$  y un campo magnético aplicado de  $10\text{ mT}$ , como se muestra en la figura 5.15.



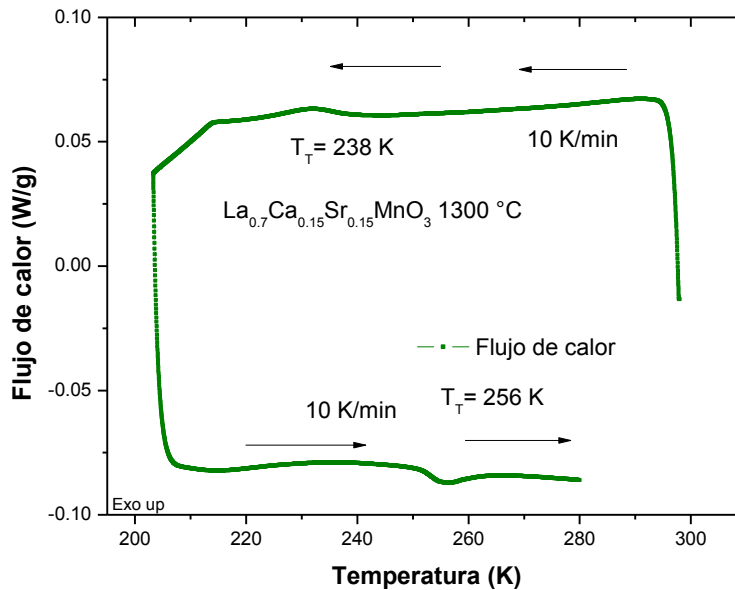
**Fig. 5.15.** Termomagnetograma de la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  sinterizada a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ .

En este termomagnetograma se observa que la temperatura de Curie ( $337\text{ K}$ ) en comparación con la temperatura de Curie obtenida para la muestra sinterizada a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  ( $332\text{ K}$ ) es ligeramente mayor. Esto pudiera estar relacionado con la disminución del tamaño de partícula que se obtiene a partir de una temperatura de sinterización menor ya que esta diferencia de temperaturas conduce a diferentes tamaños de partícula. Este incremento inicial de  $T_c$  debido a la reducción del tamaño de partícula, está relacionado con el incremento en el ancho de banda que ocurre debido a la compactación de la distancia de enlace Mn-O y la reducción del ángulo de enlace Mn-O-Mn [Sarkar et al, 2010].

El tamaño de partícula promedio fue medido mediante el analizador de tamaño de partícula mastersizer 2000 utilizando un índice de refracción de 2 obtenido de la literatura para este compuesto. El tamaño de partícula promedio para la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  sinterizada a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  es de  $10.253\text{ }\mu\text{m}$  y de  $6.741\text{ }\mu\text{m}$  para la muestra sinterizada a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ .

### Calorimetría diferencial de barrido

Con el propósito de observar el comportamiento de la transición estructural en la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  sinterizada a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  sin la presencia de campo magnético se empleó la calorimetría diferencial de barrido. En la figura 5.16 se observan dos transiciones para la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  la primera en el régimen de enfriamiento a una temperatura de  $238\text{ K}$  aproximadamente y la segunda en el régimen de calentamiento a  $256\text{ K}$  aproximadamente. Las temperaturas de transición observadas aquí concuerdan con aquellas observadas en el termomagnetograma de la figura 5.16 lo que confirma la existencia de la transición estructural debida a la temperatura.

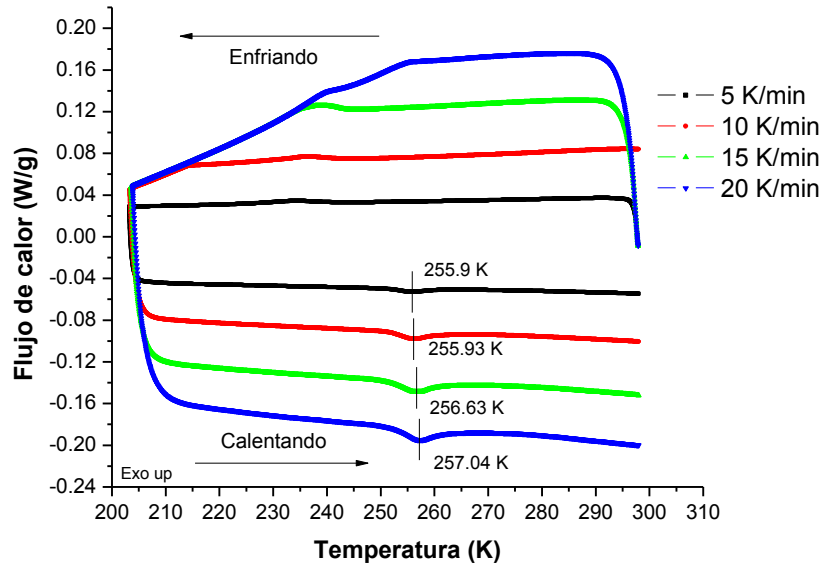


**Fig. 5.16.** Calorimetría diferencial de barrido para la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  sinterizada a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$

Una vez que se confirmó que las temperaturas de transición de los termomagnetogramas eran correspondientes con las obtenidas por medio de calorimetría diferencial de barrido surgió el interés de investigar la cinética y los mecanismos de la transformación Ortorrómbica-Romboédrica.

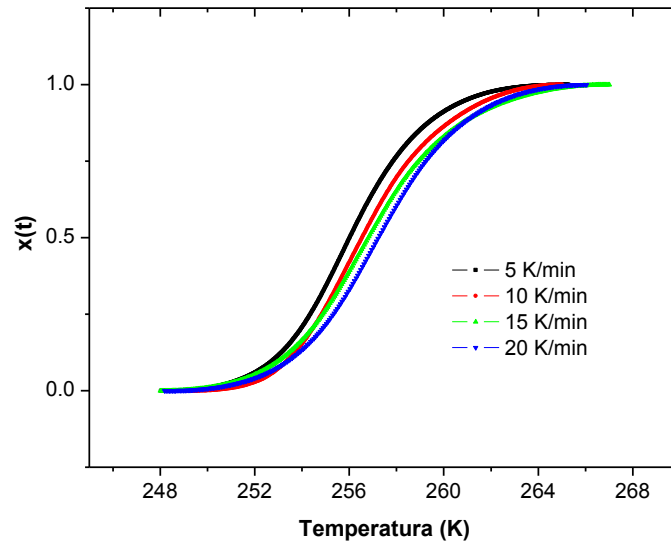
Con este objetivo se realizaron mediciones de calorimetría diferencial de barrido a diferentes velocidades tanto en régimen de enfriamiento como de calentamiento de manera que se pudiera obtener la fracción transformada de una fase en la otra mediante la ecuación de Johnson Mehl Avrami [Soltan, 2009]. Las velocidades de enfriamiento y calentamiento para cada ciclo fueron  $5, 10, 15$  y  $20\text{ K/min}$  dentro de un rango de temperaturas de  $298\text{ K}$  a  $203\text{ K}$  para el enfriamiento y de  $203\text{ K}$  a  $298\text{ K}$  para el calentamiento.





**Fig. 5.17** Calorimetría diferencial de barrido para la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  sinterizada a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  para diferentes velocidades de barrido en régimen de calentamiento y enfriamiento.

En la figura 5.17 se observan las curvas de calorimetría diferencial de barrido para cada una de las velocidades medidas, en ellas se aprecian las transiciones de recristalización un poco desplazadas una de la otra debido a que el incremento en la velocidad de barrido no permite una óptima relajación térmica como se espera en este tipo de mediciones. En el caso del régimen de enfriamiento aparece una pendiente pronunciada a baja temperatura para las velocidades de barrido de 10, 15 y 20 K/min, dicha pendiente es ocasionada por la inercia térmica del dispositivo de medición ya que le es difícil compensar la medición cuando se extrae calor a esas velocidades. Para las velocidades de 15 y 20 K/min dicha pendiente se extiende en el rango de temperaturas de la transición estructural por lo que están incluidas en este error del equipo y por consiguiente no pueden tomarse en cuenta para el cálculo de la fracción transformada.



**Fig. 5.18** Fracción transformada  $x(t)$  obtenida a partir de las curvas de cristalización medidas por calorimetría diferencial de barrido a diferentes velocidades de calentamiento para la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  sinterizada a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ .

Usando las mediciones de calorimetría diferencial de barrido durante el régimen de calentamiento se obtuvo el gráfico de la figura 5.18. El área de las cuencas de recristalización presentes durante el calentamiento se integró individualmente bajo la condición de que la cantidad transformada es directamente proporcional al flujo de calor liberado durante la transformación.

Se asume que para esta transformación no isotérmica con rapidez de calentamiento constante existe una transformación isotérmica equivalente que tiene lugar para alguna temperatura  $T$  con  $T_i < T < T_f$ , donde  $T_i$  y  $T_f$  son las temperatura de inicio y fin de la transformación no isotérmica.

De esta manera, utilizando la ecuación de Johnson Mehl Avrami (1) adecuada para transiciones no isotérmicas fue como se obtuvieron los valores de energía de activación y orden de la transformación que dan una idea más profunda de cómo se lleva a cabo esta transición.

$$x(t) = 1 - e^{-(Kt)^n} \quad (1)$$

$K$ =Constante de velocidad

$$K(T) = K_0 e^{-(E/RT)} \quad (2)$$

$K_0$ =Coeficiente pre-exponencial de tasa efectiva de reacción global

$R$ =Constante de los gases (J/K).

$T$ =Temperatura absoluta.

$E$ =Energía de activación efectiva.

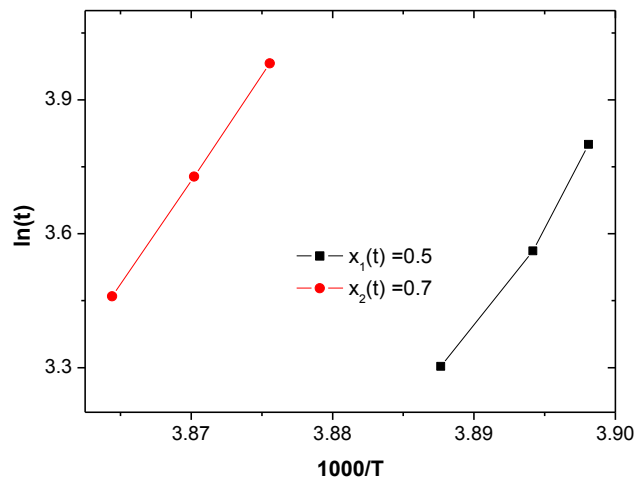
$$\ln(t_i) = (E/R)(1/T_i) + \ln\theta_i \quad (3)$$

La ecuación (3) representa la relación de línea recta entre  $\ln(t_i)$  y  $(1/T_i)$ , cuya pendiente es igual a  $(E/R)$  y el intercepto igual a  $\ln(\theta_i)$ . Es a partir de esta de donde se obtiene la energía de activación para la transformación a partir de los datos de las tablas 5.3 y 5.4.

El orden de la reacción se obtiene a partir de la ecuación (4) donde es necesario utilizar los valores de la fracción transformada  $x_a=0.5$  y  $x_b=0.7$  y cuyos valores  $\ln \theta_a$  y  $\ln \theta_b$  se obtuvieron a partir de la ecuación (3) para cada una de las fracciones transformadas.

$$n = \frac{\log[\ln(1-x_a)-\ln(1-x_b)]}{\log[e^{(\ln\theta_a-\ln\theta_b)}]} \quad (4)$$

En la figura 5.19 se observa el gráfico de la relación de línea recta entre  $\ln(t)$  y  $1/T$  obtenida a partir de los datos de las tablas 5.3 y 5.4. Es a partir de los datos de este que se obtienen los interceptos para las fracciones transformadas  $x_a=0.5$  y  $x_b=0.7$  utilizando el ajuste de mínimos cuadrados en cada una de las rectas obtenidas.



**Fig. 5.19** Relación entre  $\ln(t)$  vs  $1/T$  para las fracciones transformadas  $X(t)=0.5$  y  $0.7$ .

Tabla 5.3. Datos de la Temperatura  $T_1(^{\circ}\text{C})$  y el tiempo  $t_1(\text{s})$  obtenidos a  $x_1(t)=0.5$  a partir de las curvas de la fracción transformada a 5, 10, 15 y 20 K/min.

<b>B(K/min)</b>	<b><math>X_1(t)</math></b>	<b><math>T_1(\text{K})</math></b>	<b><math>t_1(\text{s})</math></b>
<b>5 K/min</b>	0.5	256.026	95.88
<b>10 K/min</b>	0.5	256.535	44.7
<b>15 K/min</b>	0.5	256.794	35.22
<b>20 K/min</b>	0.5	257.225	27.18792

Tabla 5.4. Datos de la Temperatura  $T_2(^{\circ}\text{C})$  y el tiempo  $t_2(\text{s})$  obtenidos a  $x_2(t)=0.7$  a partir de las curvas de la fracción transformada a 5, 10, 15 y 20 K/min.

<b>B(K/min)</b>	<b><math>X_2(t)</math></b>	<b><math>T_2(\text{K})</math></b>	<b><math>t_2(\text{s})</math></b>
<b>5 K/min</b>	0.7	257.421	112.74
<b>10 K/min</b>	0.7	258.027	53.601
<b>15 K/min</b>	0.7	258.384	41.5998
<b>20 K/min</b>	0.7	258.772	31.80072

Tabla 5.5. Parámetros obtenidos de la cinética de transformación.

<b><math>X(t)</math></b>	<b><math>E(\text{kJ/mol})</math></b>	<b><math>n</math></b>
<b>0.5</b>	388	0.48
<b>0.7</b>	388	0.48

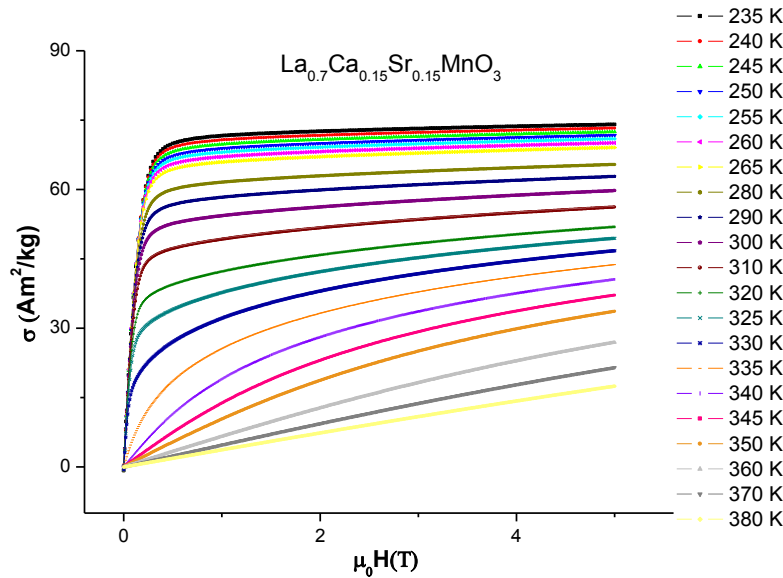
La energía de activación que describe el proceso global de cristalización es de 388 KJ/mol.

El orden de reacción que refleja la nucleación y la morfología de crecimiento es de  $\sim 0.5$  este parámetro describe al sistema como uno que presenta crecimiento controlado por difusión y con engrosamiento de placas muy grandes (por ejemplo después del choque de bordes completo).

### Efecto magnetocalórico.

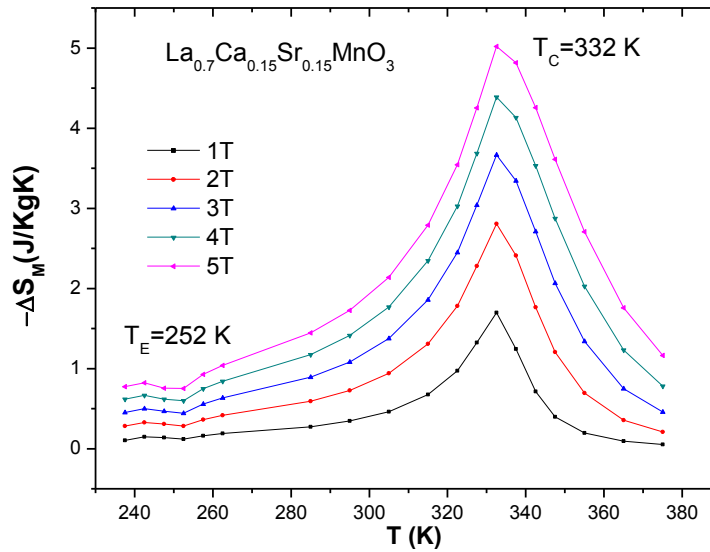
Para determinar el efecto magnetocalórico presente en la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ , se calculó el máximo cambio de entropía magnética a partir de isotermas de magnetización medidas alrededor de la región de la transición Ferromagnética-Paramagnética (FM-PM) y de la transición ortorrómbica-romboédrica (O-R). Estas isotermas de magnetización se midieron en un rango de temperaturas que va de 235 K a 380 K con incrementos de 10 K para las zonas

alejadas de la región de transición y 5 K para aquellas zonas cercanas a estas. Estas isothermas se midieron para un campo magnético aplicado que va de 0 a 5 T y se muestran en la Fig. 5.20.



**Fig. 5.20.** Isothermas de magnetización para la muestra  $x=0.15$  medidas dentro del rango de 280 a 380 K para un campo magnético aplicado que va de 0 a 5 T.

El gráfico del cambio de entropía magnética obtenido de los cálculos numéricos se observa en la Fig. 5.21. En él se puede apreciar la evolución del cambio de entropía magnética en la región de transición FM-PM para los diferentes campos aplicados, siendo el mayor cambio el correspondiente al campo magnético de 5 T con un cambio de entropía magnética de 5 J/kg·K, y disminuyendo para campos menores. Este incremento en el cambio de entropía es correspondiente con la proporcionalidad del campo magnético que se aplicó. En esta figura también se observa el cambio de entropía magnética obtenido para la transición Ortorrómbica-Romboédrica (O-R) a los 252 K.



**Fig. 5.21.** Cambio de entropía magnética en función de la temperatura para la muestra con  $x=0.15$  para campos de 1 a 5 T.

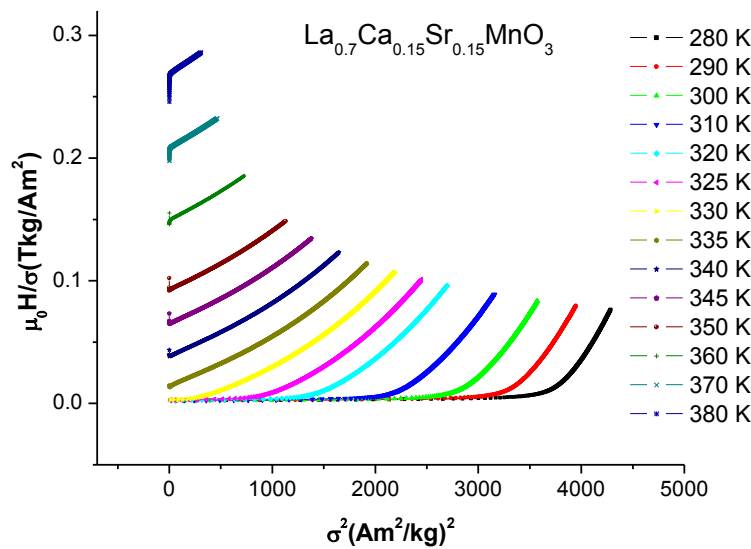
Para probar la aplicabilidad del material en refrigeración magnética se calcularon a partir de las curvas de entropía magnética las capacidades refrigerativas correspondientes a cada campo aplicado. La capacidad refrigerativa es una medida de la cantidad de calor transferida entre los reservorios frío y caliente en un ciclo de refrigeración; esta no solo depende de la magnitud del cambio de entropía magnética, sino también de la temperatura, es decir del ancho a la mitad de máximo del pico de  $\Delta S_M(T)$  [Phan et al, 2010]. Estos valores se presentan en la tabla 4.10.

**Tabla 5.6.** Valores de la capacidad refrigerativa (CR) y el cambio de entropía magnética ( $\Delta S_M$ ) para campos magnéticos aplicados de 1 a 5 T.

Campo magnético (T)	CR (J/kg)	$\Delta S_M$ (J/kgK)
1	27.59	1.68
2	61.28	2.81
3	96.26	3.66
4	135.19	4.37
5	173.28	5.02

Como se puede apreciar tanto los valores de la capacidad refrigerativa como los del cambio de entropía magnética aumentan a medida que el campo aplicado se incrementa. Dando una capacidad refrigerativa de 173.28 J/kg y un cambio de entropía magnética de 5.02 J/kg-K para un campo aplicado de 5 T.

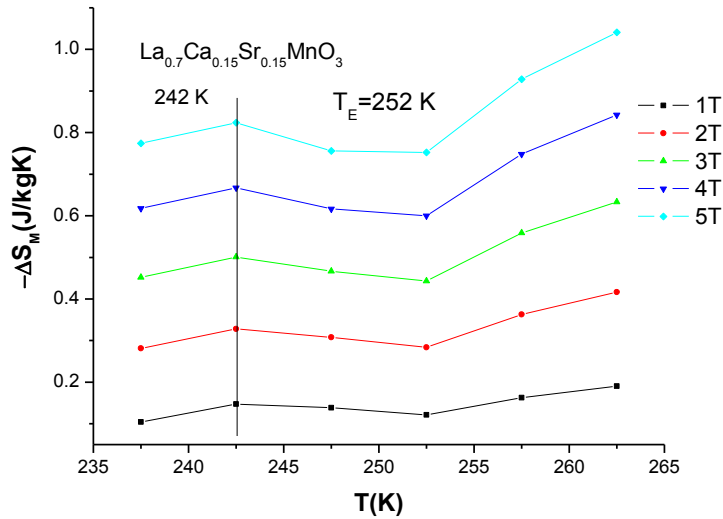
En el gráfico de Arrot mostrado en la figura 5.22 se muestran las curvas de  $\sigma^2$  vs  $\mu_0 H/\sigma$  obtenidas a partir de las isotermas de magnetización. Estas curvas fueron obtenidas con el propósito de identificar el orden de la transición magnética presente. Usando el criterio de Banerjee, la presencia de una pendiente negativa en el gráfico de Arrot cerca de la región de la temperatura de transición indica el carácter de primer orden de la transición; por otro lado si presenta una pendiente positiva la transición es considerada de segundo orden [Bonilla et al,2010]. Por consiguiente usando este criterio el orden de la transición magnética en la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  es de segundo orden ya que no presenta pendiente negativa dentro de región de la temperatura de transición como se observa en la figura 5.22.



**Fig. 5.22** Gráfico de Arrot obtenido a partir de las isotermas de magnetización.

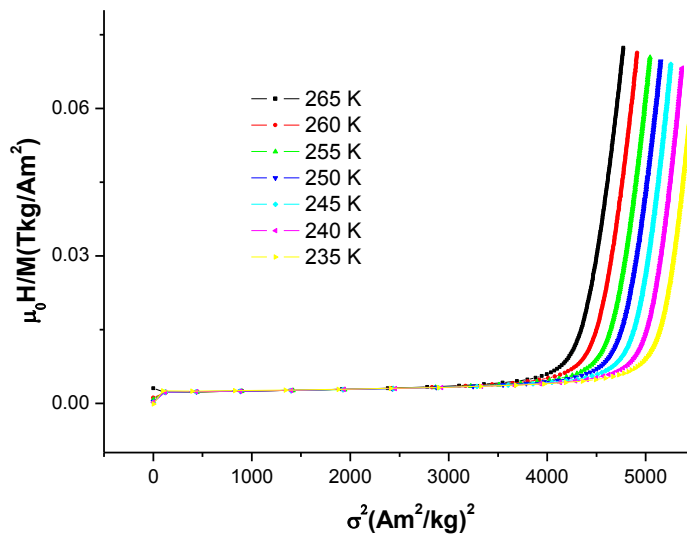
Un acercamiento a la gráfica del cambio de entropía magnética para la transición estructural ortorrómbica-romboédrica obtenida para campos de 0 a 5 T se muestra en la figura 5.23. En este acercamiento se observan dos regiones alrededor de la temperatura de transición (252 K) una a temperaturas mayores correspondiente a la fase romboédrica donde el cambio de entropía va en aumento y otra a temperaturas menores correspondiente a la fase ortorrómbica donde se puede apreciar un pequeño pico con valor de 0.82 J/kg·K a una temperatura de 242 K.





**Fig. 5.23.** Cambio de entropía magnética en la región de la transición estructural.  $T_E$  es la temperatura de transición.

Se realizó el gráfico de Arrot a partir de las isotermas de magnetización medidas para la transición estructural; esto para determinar el orden de la transición. En la figura 5.24 se puede observar que no existe ningún cambio que concuerde con el criterio de Banerjee esto puede deberse a que la transición no se lleva a cabo en la región de transición magnética y en consecuencia es posible que se necesite de otro criterio para determinar el orden.

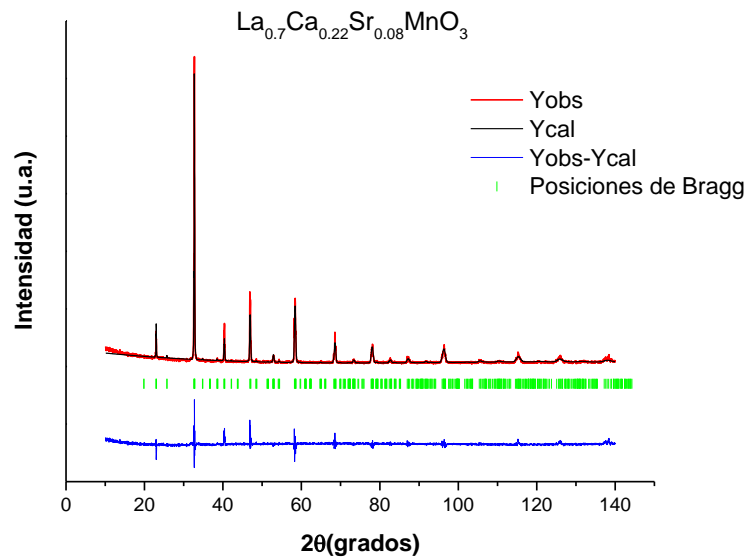


**Fig. 5.24.** Gráfico de Arrot correspondiente a la transición estructural obtenido a partir de las isotermas de magnetización en esta región.

### 5.2.2 Sr=0.08

#### Difracción de rayos X y análisis Rietveld

La figura 5.25 muestra el refinamiento Rietveld obtenido a partir del patrón de difracción de rayos X experimental para la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.22}\text{Sr}_{0.08}\text{MnO}_3$ . En el patrón experimental la fase fue identificada mediante la ficha cristalográfica PDF: 01-071-5292 donde se identificó un sistema ortorrómbico con grupo espacial Pnma. La información cristalográfica para el refinamiento Rietveld se obtuvo de la base de datos ICSD con código 56636.

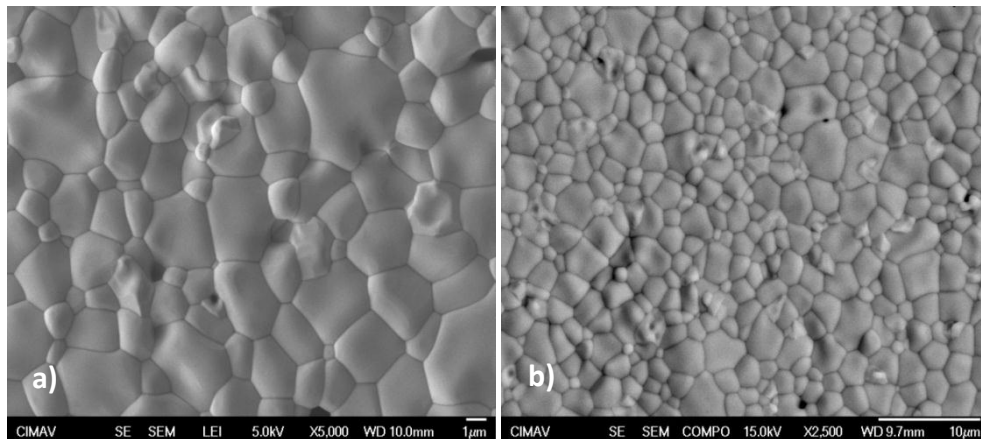


**Fig. 5.25** Patrón de difracción de rayos X y refinamiento Rietveld de los polvos de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.22}\text{Sr}_{0.08}\text{MnO}_3$  obtenidos.

En la figura 5.25 el patrón de difracción de rayos X identificado en color rojo corresponde al patrón experimental; en color negro aparece el patrón teórico obtenido mediante el método de Rietveld; en color azul se observa el gráfico obtenido de la diferencia entre el patrón de difracción de rayos X experimental y el teórico, mientras que en color verde se observan las posiciones de Bragg para las cuales los planos cristalinos de cada una de las fases difractan rayos X.

Microscopia electrónica de barrido y análisis de composición.

En la figura 5.26 se muestran las micrografías obtenidas para la composición  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.22}\text{Sr}_{0.08}\text{MnO}_3$  sinterizada a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . En la micrografía 5.26 (a) obtenida por electrones secundarios se observa una morfología granular con una distribución de tamaño delimitada por sus fronteras. En la micrografía 5.26 (b) obtenida mediante electrones retrodispersados se observa un contraste homogéneo en la distribución granular, esto indica en primera instancia una buena distribución elemental en la muestra y la ausencia de fases secundarias.



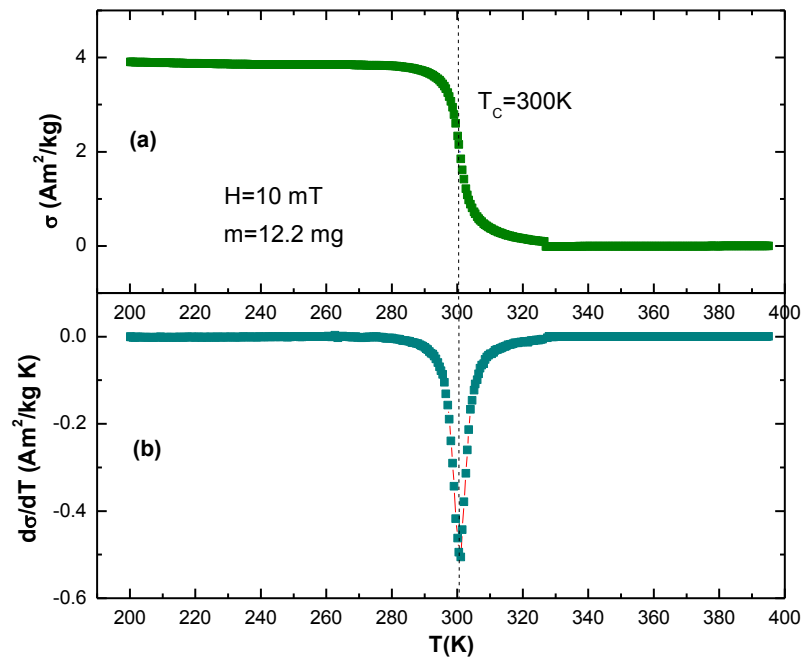
**Fig. 5.26** Micrografías de la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.22}\text{Sr}_{0.08}\text{MnO}_3$  sinterizada a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . **a)** Electrones secundarios, el aumento es de 5000 X y la escala es de  $1\text{ }\mu\text{m}$ . **b)** Electrones retrodispersados el aumento es de 2500 X y la escala es de  $10\text{ }\mu\text{m}$ .

En el análisis químico semicuantitativo mediante la técnica EDS que se describe en la tabla 5.7 se puede observar el porcentaje en peso y atómico para la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.22}\text{Sr}_{0.08}\text{MnO}_3$ . La zona general donde se realizó el análisis da una cuantificación elemental que está dentro del 1% en peso para todos los elementos de la muestra cuando esta fue comparada con la estequiometría en peso correspondiente. Esta misma diferencia porcentual aplica para el porcentaje atómico. De esta manera se corrobora que existe una composición elemental homogénea en la muestra que corresponde a la estequiometría buscada.

**Tabla 5.7** Resultados del análisis de composición químico semicuantitativo realizado por EDS para el compuesto  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.22}\text{Sr}_{0.08}\text{MnO}_3$  sinterizado a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ .

	Composición nominal		Cuantificación general	
	% peso	% at.	% peso	% at.
<b>La</b>	45.02	14	46.28	15.17
<b>Ca</b>	4.08	4.4	4.16	4.52
<b>Sr</b>	3.24	1.6	3.45	2.14
<b>Mn</b>	25.43	20	24.49	19.34
<b>O</b>	22.22	60	21.61	58.75
<b>Total</b>	100		100	

La figura 5.27 (a) muestra el termomagnetograma medido en el intervalo de los 200 K a los 400 K, bajo un campo magnético constante de 10 mT, para la manganita de composición  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.22}\text{Sr}_{0.08}\text{MnO}_3$  sinterizada a  $1300^\circ\text{C}$ . Mientras que la figura 5.27 (b) muestra la derivada del termomagnetograma de la figura 5.27 (a). Para esta composición de la manganita la transición del estado ferromagnético al estado paramagnético ocurre a  $T_C = 300\text{ K}$ . También se observa que la transición ocurre en un rango de 53 K desde que la curva comienza a caer hasta que esta se hace constante de nuevo.

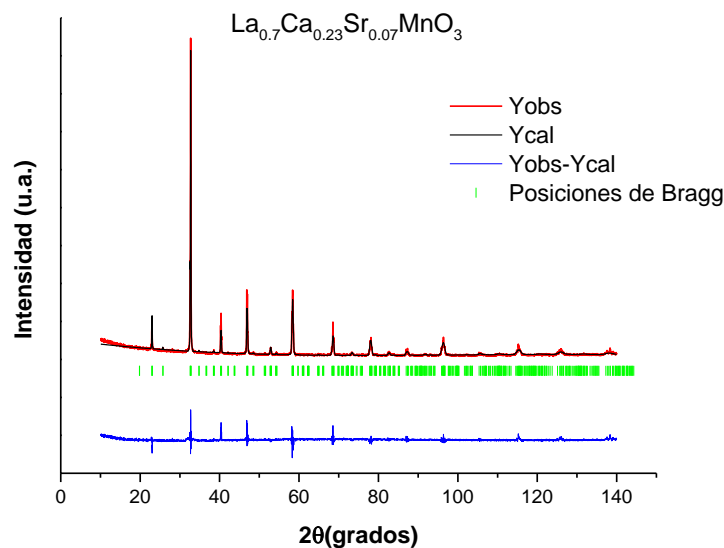


**Fig. 5.27** (a) Termomagnetograma para la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.22}\text{Sr}_{0.08}\text{MnO}_3$  bajo un campo magnético constante de 10 mT. (b) Derivada del termomagnetograma de la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.22}\text{Sr}_{0.08}\text{MnO}_3$  sinterizada a  $1300^\circ\text{C}$ .

### 5.2.3 Sr=0.07

#### Difracción de rayos X y análisis Rietveld

La figura 5.28 muestra el refinamiento Rietveld obtenido a partir del patrón de difracción de rayos X para la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.23}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ . En el patrón experimental la fase fue identificada mediante la ficha cristalográfica PDF: 01-071-5292 donde se identificó un sistema ortorrómbico con grupo espacial Pnma. La información cristalográfica para el refinamiento Rietveld se obtuvo de la base de datos ICSD con código 56636.



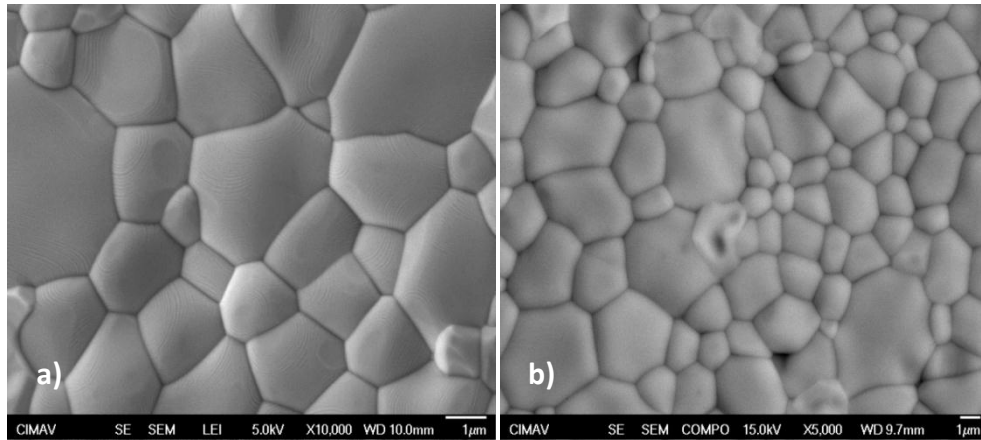
**Fig. 5.28** Patrón de difracción de rayos X y refinamiento Rietveld de los polvos de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.22}\text{Sr}_{0.08}\text{MnO}_3$  obtenidos.

En la figura 5.28 el patrón de difracción de rayos X identificado en color rojo corresponde al patrón experimental; en color negro aparece el patrón teórico obtenido mediante el método de Rietveld; en color azul se observa el gráfico obtenido de la diferencia entre el patrón de difracción de rayos X experimental y el teórico, mientras que en color verde se observan las posiciones de Bragg para las cuales los planos cristalinos de cada una de las fases difractan rayos X.

#### Microscopía electrónica de barrido y análisis de composición.

La figura 5.29 exhibe las micrografías obtenidas para la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.23}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$  sinterizada a 1300 °C. En la micrografía 5.29 (a) se observa una distribución de diferentes tamaños de grano. Estos se delimitan por sus

fronteras respectivas y se identificaron mediante electrones secundarios. En la micrografía de la figura 5.29 (b) observada mediante electrones retrodispersados no es evidente la presencia de contraste entre granos lo que indica de inicio una buena distribución elemental y en consecuencia homogeneidad en la muestra.



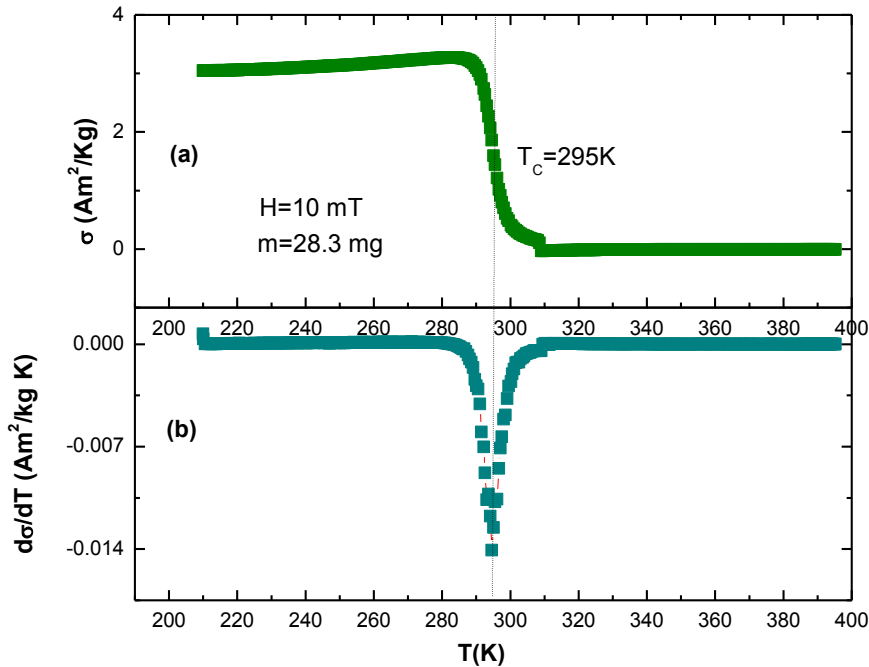
**Fig. 5.29.** Micrografías de la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.23}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$  sinterizada a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . **a)** Electrones secundarios, el aumento es de  $10000\text{ X}$  y la escala es de  $1\text{ }\mu\text{m}$ . **b)** Electrones retrodispersados el aumento es de  $5000\text{ X}$  y la escala es de  $1\text{ }\mu\text{m}$ .

En el análisis mediante EDS que se describe en la tabla 5.8 se puede observar que la cuantificación general de la muestra está dentro de un 0.5% en peso en las composiciones elementales de La, Ca, Sr, Mn y está dentro del 2% para el O. De esta manera se corrobora que existe una composición elemental homogénea en la muestra y se puede concluir que el material es de una fase acorde con lo observado mediante esta técnica.

Tabla 5.8 Resultados del análisis de composición químico semicuantitativo realizado por EDS para el compuesto  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.23}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ . sinterizado a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ .

	Composición nominal		Cuantificación general	
	% peso	% at.	% peso	% at.
<b>La</b>	45.11	14	46.6	14
<b>Ca</b>	4.27	4.6	4.4	4.42
<b>Sr</b>	2.84	1.4	2.8	1.31
<b>Mn</b>	25.49	20	25.5	16.78
<b>O</b>	22.27	60	20.7	63.5
<b>Total</b>	100		100	

La figura 5.30 (a) muestra el termomagnetograma medido en el intervalo de 200 K a los 400 K, bajo un campo magnético constante de 10 mT, para la manganita de composición  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.23}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$  sinterizada a  $1300^\circ\text{C}$ . En la figura 5.30 (b) se muestra la derivada del termomagnetograma anterior, donde puede observarse que la transición del estado ferromagnético al estado paramagnético ocurre a  $T_C=295\text{ K}$ , en un rango de temperaturas de 31 K desde que la curva comienza a caer hasta que esta se hace constante de nuevo.

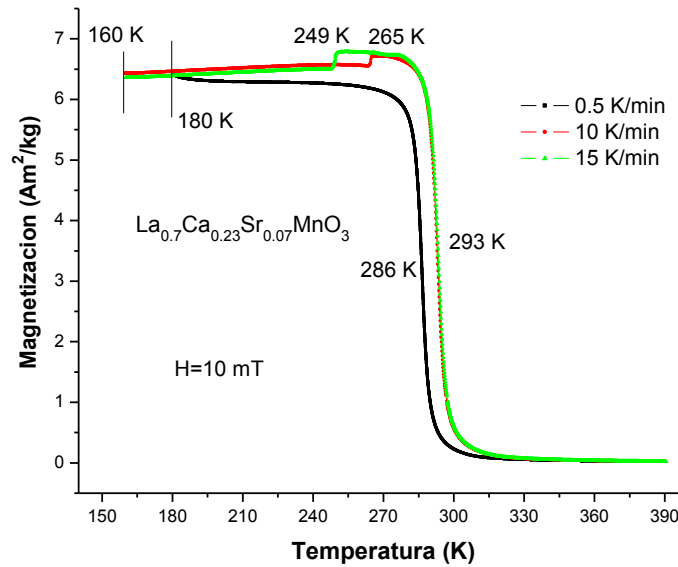


**Fig. 5.30.** (a) Termomagnetograma para la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.23}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$  sinterizada a  $1300^\circ\text{C}$ , bajo un campo magnético constante de 10 mT. (b) Derivada del termomagnetograma de la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.23}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$  sinterizada a  $1300^\circ\text{C}$ .

### Magnetometría

A fin de observar el comportamiento de la temperatura de Curie en la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.23}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$  en una medición termomagnética bajo la influencia de la velocidad de barrido de temperatura se midió el termomagnetograma de la figura 5.31.

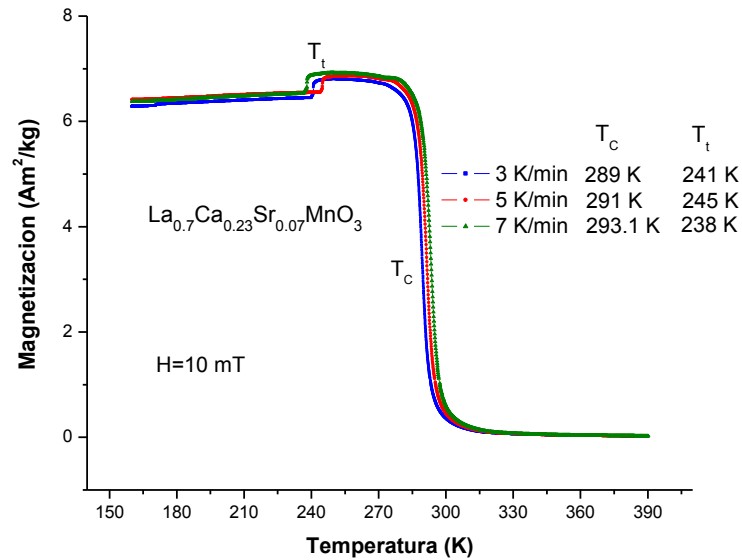




**Fig. 5.31.** Termomagnetograma para la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.23}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$  sinterizada a  $1300^\circ\text{C}$  bajo un campo constante de 10 mT y velocidades de barrido de 0.5, 10 y 15 K/min.

La medición termomagnética de la figura 5.31 se llevó a cabo en primera instancia para una velocidad de barrido de 0.5 K/min en régimen de calentamiento en un rango de temperatura que va de los 180 a los 390 K aplicando un campo magnético constante de 10 mT. La curva obtenida a esta velocidad de barrido muestra una transición ferromagnética a paramagnética a una temperatura de 286 K diferente a los 295 K obtenidos para una velocidad de barrido de 15 K/min observado en la figura 5.30. Por otro lado a los 180 K se alcanza a observar una pequeña pendiente que aparenta una segunda transición; por tal motivo las siguientes mediciones a las velocidades de 10 y 15 K/min se realizaron dentro del rango de los 160 a los 390 K para así poder determinar si esta segunda transición ocurría. Al medir estas curvas desde una temperatura más baja (160 K) se pudo observar esta segunda transición para 10 y 15 K/min a las temperaturas de 265 y 249 K respectivamente además de que la temperatura de Curie fue desplazada a los 293 K.

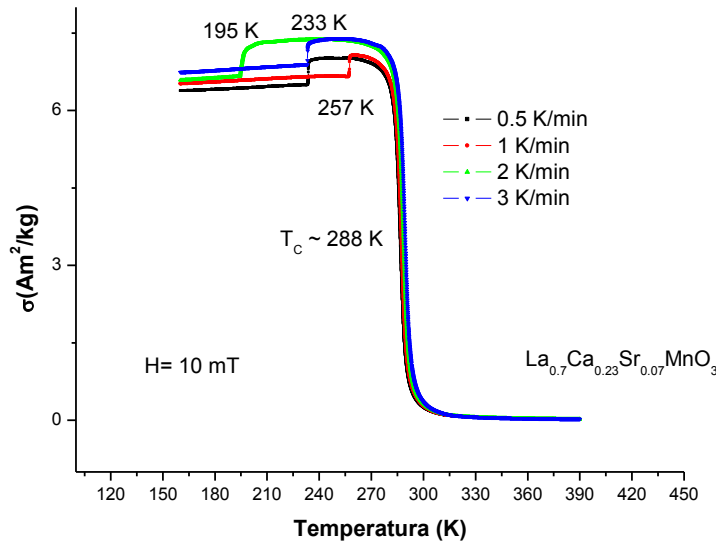
Dado que se esperaba que estas transiciones ocurrieran a temperaturas más bajas (cerca de los 180 K) como se observó en la curva de 0.5 K/min y además que estas se presentaran de manera secuencial al aumentar la velocidad de barrido de 10 a 15 K por minuto, se hizo de interés medir otras curvas para otras velocidades intermedias a la misma temperatura de inicio (160 K). La figura 5.32 muestra estas nuevas curvas medidas de los 160 a los 390 K a velocidades de 3, 5 y 7 K/min con un campo magnético constante de 10 mT.



**Fig. 5.32.** Termomagnetograma para la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.23}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$  sinterizada a  $1300^\circ\text{C}$  bajo un campo constante de 10 mT y velocidades de barrido de 3, 5, 7 K/min.

En la figura 5.32 se aprecia que la temperatura de Curie para las velocidades de 3, 5 y 7 K/min correspondiente es de 289, 291 y 293 K respectivamente. Mientras que la temperatura de las transiciones referida como  $T_t$  en el grafico es de 241 K para 3 K/min, 245 para 5 K/min y 238 para 7 K/min. De nueva cuenta, se observa una falta de secuencia a los 7 K/min ya que se esperaría que esta ocurriera a una temperatura más alta y no más baja en comparación con las velocidades de 3 y 5 K/min debido a la relajación térmica.

Dada la ausencia de secuencialidad en la temperatura de la transición a bajas temperaturas, el cuestionamiento sobre la reversibilidad de esta se hizo evidente. De esta manera, se optó por realizar una nueva secuencia de mediciones pero esta vez empezando directamente con mediciones de barrido de temperatura bajas. La figura 5.33 muestra las curvas termomagnéticas medidas a velocidades de 0.5, 1, 2 y 3 K/min aplicando un campo magnético constante de 10 mT dentro de un rango de temperaturas de 160 a 390 K. En ella se observa una respuesta magnética mayor al ocurrir la transición a bajas temperaturas ( $T_t$ ) y que la secuencialidad en temperatura con el aumento de la velocidad de barrido no ocurre. Lo anterior pudiera estar relacionado con la activación de algún mecanismo que se da a bajas temperaturas, cambiando el comportamiento de la muestra ya que a diferencia de la medición en la figura 5.31 en esta ocasión la velocidad de barrido de 0.5 K/min se empezó a los 160 K.

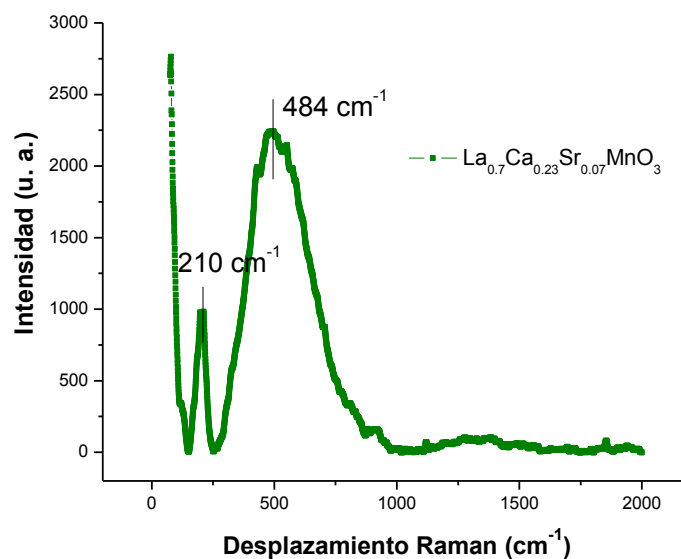


**Fig. 5.33.** Termomagnetograma para la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.23}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$  sinterizada a  $1300^\circ\text{C}$ , bajo un campo constante de 10 mT y velocidades de barrido de 0.5, 1, 2 y 3 K/min.

Teniendo en cuenta que en este sistema de manganitas el acoplamiento magnético y de la red está muy correlacionado, se pensó que pudieran existir modos de vibración que cambiaran el comportamiento de la muestra bajo la presencia de diferentes velocidades de barrido de temperatura y un campo magnético, por lo cual un análisis Raman se hizo factible para identificarlos.

### Espectroscopia Raman.

En la figura 5.34 se muestra un espectro Raman, el cual fue medido para la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.23}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ , dentro de un rango espectral que va de los 0 a los  $2000\text{ cm}^{-1}$ . En este espectro, se observan dos modos vibracionales principales, uno que se observa a los  $210\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a un modo de inclinación del octaedro de oxígeno  $\text{MnO}_6$  [Espinosa et al. 2008] y otro que se observa a los  $480\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a un modo Jahn-Teller que ocurre debido a la necesidad de balancear el aumento de la energía electrostática del ion  $\text{Mn}^{3+}$  cuando un electrón ocupa uno de los orbitales  $e_g$  de más alta energía mediante un incremento en la energía elástica de la red cristalina, distorsionando el octaedro  $\text{MnO}_6$  [Martín y de Andrés, 2001].

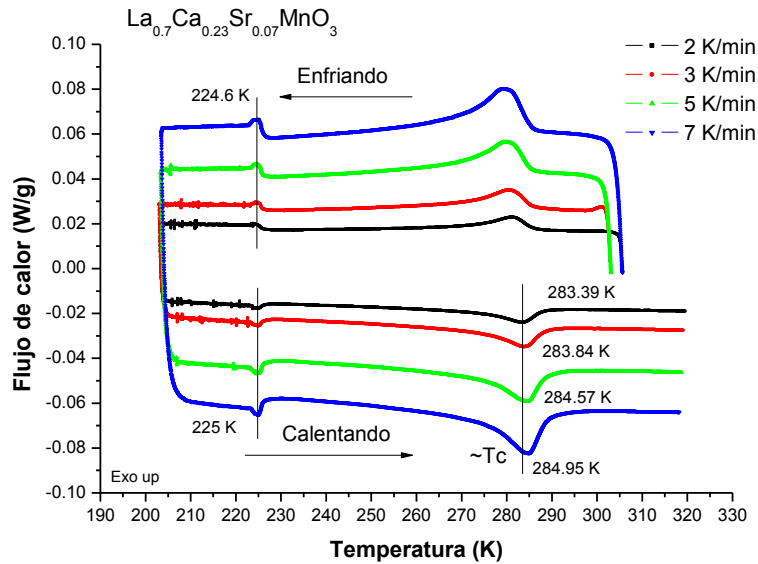


**Fig. 5.34.** Espectro Raman para la muestra La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.23</sub>Sr<sub>0.07</sub>MnO<sub>3</sub> sinterizada a 1300°C.

Estos modos de vibración encontrados mediante espectroscopia Raman fueron tomados en cuenta para explicar la transición observada a bajas temperaturas en los termomagnetogramas para esta misma muestra ( $x=0.07$ ). Con el propósito de explicar el comportamiento de esta transición a bajas temperaturas y dado el gran acoplamiento espín-red en estos compuestos se optó por quitar la variable de campo magnético aplicado realizando una calorimetría diferencial de barrido.

#### Calorimetría diferencial de barrido

Con calorimetría diferencial de barrido (Fig. 5.35) se midió la muestra La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.23</sub>Sr<sub>0.07</sub>MnO<sub>3</sub> a velocidades de barrido de temperatura de 2, 3, 5 y 7 K/min en régimen de enfriamiento y calentamiento dentro de un rango de temperatura de los 300 K a los 203 K para el enfriamiento y de 203 a 320 K para el calentamiento. El objetivo de esta medición fue observar como era el comportamiento de la transición observada en los termomagnetogramas a bajas temperaturas, pero ahora en ausencia de un campo magnético aplicado.



**Fig. 5.35.** Calorimetría diferencial de barrido para la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.23}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$  sinterizada a  $1300^\circ\text{C}$ .

En la calorimetría diferencial de barrido mostrada en la figura 5.35 se observan claramente dos transiciones para cada una de las velocidades de barrido utilizadas, tanto en régimen de enfriamiento como en régimen de calentamiento. Analizando el régimen de calentamiento, el pico endotérmico registrado alrededor de los 284 K está ligado con la transición de ferromagnético a paramagnético. Esto tiene que ver con una orientación parcial de los momentos magnéticos del Mn aun sin campo aplicado ya que al ser dopados con los iones de Ca y Sr, que ocupan el sitio A, en una proporción del 30% el sistema se comporta de manera metálica ferromagnética. Este comportamiento metálico provoca el movimiento electrónico que a su vez propicia la doble interacción de intercambio magnético.

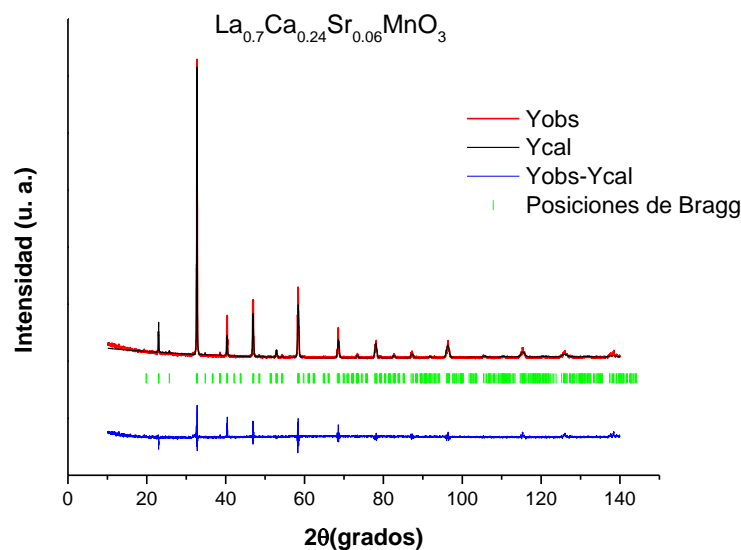
El pico endotérmico que aparece a los 225 K en el régimen de calentamiento es atribuido a una transición Jahn-Teller (JT), debido a que además de que el modo vibratorio JT fue identificado mediante espectroscopia Raman, es observable un cambio oscilante en el flujo de calor tanto en el régimen de calentamiento como en el de enfriamiento. Este flujo oscilante es debido a que la transición se realizó de un estado JT estático cooperativo (temperatura mayor a 225 K) a uno JT dinámico (Temperatura menor a 225 K) [Pissas et al., 2005].

La distorsión JT estática cooperativa es posible en la fase ortorrómbica ( $x=0.07$ ), sin embargo, la más alta simetría del octaedro  $\text{MnO}_6$  en la fase romboédrica (con una única distancia de enlace Mn-O no las permite. Los modos de distorsión JT son tetragonales u ortorrómbicos pero la simetría romboédrica no desdobla el orbital  $e_g$ ) [Mira et al., 2001].

### 5.2.4 Sr=0.06

#### Difracción de rayos X y análisis Rietveld.

La figura 5.36 muestra el refinamiento Rietveld obtenido a partir del patrón de difracción de rayos X para la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.24}\text{Sr}_{0.06}\text{MnO}_3$ . En el patrón experimental la fase fue identificada mediante la ficha cristalográfica PDF: 01-071-5292 donde se identificó un sistema ortorrómbico con grupo espacial Pnma. La información cristalográfica para el refinamiento Rietveld se obtuvo de la base de datos ICSD con código 56636.



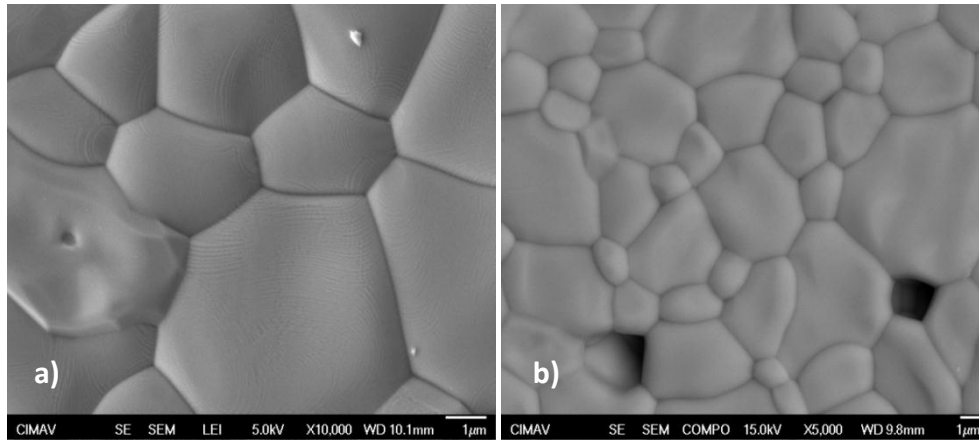
**Fig. 5.36** Patrón de difracción de rayos X y refinamiento Rietveld de los polvos de la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.22}\text{Sr}_{0.08}\text{MnO}_3$ .

En la figura 5.36 el patrón de difracción de rayos X identificado en color rojo corresponde al patrón experimental; en color negro aparece el patrón teórico obtenido mediante el método de Rietveld; en color azul se observa el gráfico obtenido de la diferencia entre el patrón de difracción de rayos X experimental y el teórico, mientras que en color verde se observan las posiciones de Bragg para las cuales los planos cristalinos de cada una de las fases difractan rayos X.

#### Microscopía electrónica de barrido.

La figura 5.37 muestra dos micrografías de la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.24}\text{Sr}_{0.06}\text{MnO}_3$ . Estas se obtuvieron mediante electrones secundarios (a) y retrodispersados (b) para identificar morfología y homogeneidad de la muestra respectivamente. En la

micrografía 5.37 (a) se pueden apreciar las diferentes fronteras que limitan cada uno de los granos. Por su parte, la micrografía 5.37 (b) muestra una distribución elemental homogénea ya que no se observan contrastes entre granos que diferencien fases.



**Figura 5.37.** Micrografías de la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.24}\text{Sr}_{0.06}\text{MnO}_3$  sinterizada a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  obtenidas por: a) electrones secundarios, el aumento es de  $10000\text{ X}$  y la escala es de  $1\text{ }\mu\text{m}$ . b) Electrones retrodispersados el aumento es de  $5000\text{ X}$  y la escala es de  $1\text{ }\mu\text{m}$ .

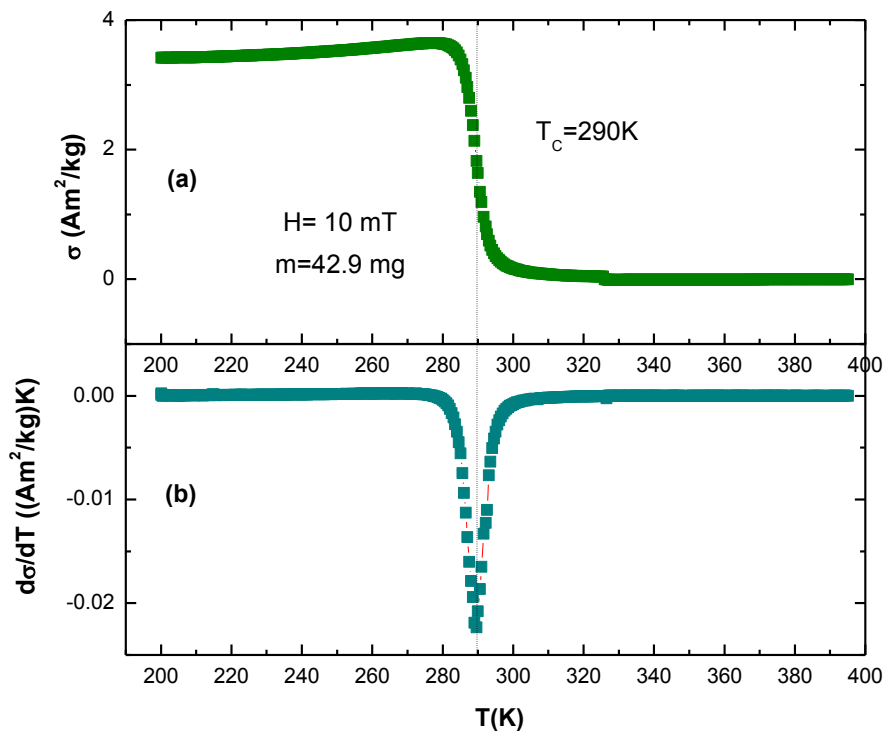
Al realizar el análisis químico semicuantitativo mediante la técnica EDS, que se describe en la tabla 4.8, se puede observar que la cuantificación general de la muestra está dentro de un 1% en peso en todas las composiciones elementales de La, Ca, Sr, Mn y O. De esta manera se confirma que existe una composición elemental homogénea en la muestra y se puede concluir que el material es de una sola fase acorde con lo observado mediante esta técnica.

Tabla 5.9 Resultados del análisis de composición químico semicuantitativo realizado por EDS para el compuesto  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.24}\text{Sr}_{0.06}\text{MnO}_3$ . sinterizado a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ .

	Composición nominal		Cuantificación general	
	% peso	% at.	% peso	% at.
<b>La</b>	45.22	14	46.7	14.66
<b>Ca</b>	4.47	4.8	4.3	4.62
<b>Sr</b>	2.44	1.2	2.3	1.07
<b>Mn</b>	25.55	20	24.6	19.87
<b>O</b>	22.32	60	22.1	59.72
<b>Total</b>	100		100	

### Magnetometría.

La figura 5.38 (a) muestra el termomagnetograma medido en el intervalo de 200 K a los 400 K, bajo un campo magnético constante de 10 mT, de la manganita de composición  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.24}\text{Sr}_{0.06}\text{MnO}_3$ , sinterizada a  $1300^\circ\text{C}$ . La figura 5.38 (b) muestra la derivada del termomagnetograma anterior, donde puede observarse que la transición del estado ferromagnético al estado paramagnético ocurre a  $T_c = 290\text{ K}$ , en un rango de 47 K desde que la curva comienza a caer hasta que esta se hace constante de nuevo.



**Fig. 5.38.** (a) Termomagnetograma para la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.24}\text{Sr}_{0.06}\text{MnO}_3$  sinterizada a  $1300^\circ\text{C}$ , bajo un campo constante de 10 mT. (b) Derivada del termomagnetograma de la muestra  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.24}\text{Sr}_{0.06}\text{MnO}_3$  sinterizada a  $1300^\circ\text{C}$  en el horno tubular.

#### 5.2.5 Sintonización de la temperatura de Curie.

La temperatura de transición magnética de las manganitas puede ajustarse variando la composición química. El fuerte acoplamiento electrón-fonon en la red



cristalina produce grandes cambios en las propiedades físicas de estas. Los sitios A de la estructura perovskita de las manganitas de lantano-calcio-estroncio pueden estar ocupados por cationes de  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  o  $\text{Sr}^{2+}$ , que poseen radios iónicos iguales a 1.016 Å, 0.99 Å y 1.13 Å respectivamente. Para los óxidos de manganeso del tipo perovskita con estructura  $\text{ABO}_3$ , se conoce que el cambio en la temperatura de transición magnética ( $T_C$ ) está gobernado por dos factores. Un factor es el radio iónico promedio del sitio A,  $\langle r_A \rangle$ , y el otro factor es la densidad de portadores de carga [Wang et al, 2012]. Para este sistema tanto el catión  $\text{Ca}^{2+}$  como el catión  $\text{Sr}^{2+}$  son divalentes, por lo que la sustitución de un catión de  $\text{Sr}^{2+}$  por un catión de  $\text{Ca}^{2+}$  no cambia la densidad de portadores de carga. En consecuencia, la disminución de la temperatura de Curie,  $T_C$ , con la disminución del contenido de  $\text{Sr}^{2+}$  solo puede ser atribuida al cambio en el radio iónico promedio del sitio A  $\langle r_A \rangle$ . A medida que el contenido de Sr disminuye, el radio iónico promedio del sitio A disminuye, dando lugar a un cambio de la distancia del enlace Mn-O y del ángulo de enlace Mn-O-Mn de la estructura perovskita. Esto causa un debilitamiento en la interacción de doble intercambio magnético entre los iones  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$ , formados por el dopaje con Ca y Sr, lo que provoca una disminución de la temperatura de Curie,  $T_C$  [Venkatesh et al, 2011].

El sistema  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , en particular, y las manganitas en general son muy sensibles a los cambios realizados en su fórmula química, tanto en su estructura como en sus propiedades. En estos materiales también existe una fuerte dependencia de las propiedades con respecto a los detalles del proceso de fabricación, de manera que para una misma estequiometría puede obtenerse un comportamiento distinto de sus propiedades. Sin embargo, en cuanto a la sintonización de la temperatura de transición ( $T_C$ ) existe una tendencia, para una metodología dada de fabricación una vez que son identificadas las temperaturas de transición magnética de dos composiciones distintas, de manera que es posible aumentar o disminuir dicha temperatura a medida que se aumente o disminuya la cantidad de dopantes en cierta proporción.

Como se describió anteriormente el radio iónico promedio del sitio A (determinado por la proporción de cationes  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Sr}^{2+}$  en los sitios A) determina la temperatura de Curie,  $T_C$ ; entonces al disminuir el radio iónico promedio, en este caso disminuyendo la cantidad de Sr presente en el sitio A, se obtiene una temperatura de transición menor. La tendencia radica en que por cierta cantidad de Sr o Ca añadida estequiométricamente la temperatura de Curie aumente o disminuya cierta cantidad de grados. Esta relación se mantiene para la metodología empleada en el presente trabajo solo que abarca un rango distinto de temperaturas de transición para cada metodología que se utiliza.

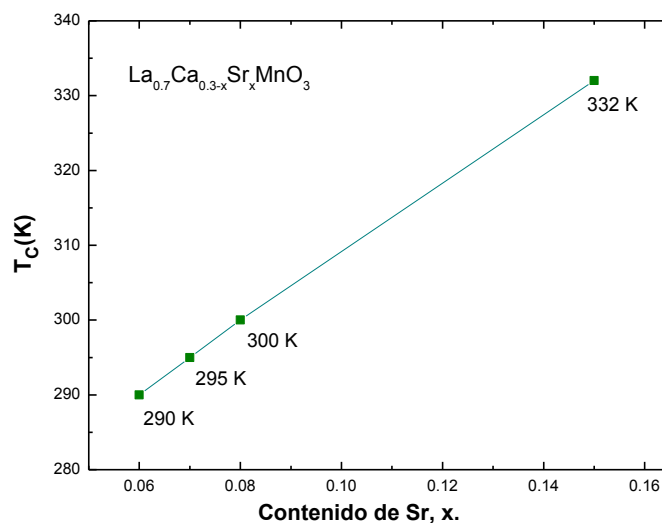
En la tabla 5.10 se detallan los resultados del análisis Rietveld correspondientes a los parámetros de red, el volumen y la estructura de las manganitas del sistema  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  con  $x=0.15, 0.08, 0.07$  y  $0.06$ . En ella se observa cómo se define la estructura Romboédrica para el dopaje  $x=0.15$  y la estructura ortorrómbica para los dopajes  $x=0.08, 0.07$  y  $0.06$ . También se observa la sensibilidad que muestra el sistema con el dopaje en especial en las

composiciones con estructura ortorrómbica ya que tanto los parámetros de red como el volumen disminuyen al disminuir el dopaje. Estos pequeños cambios entre composiciones establecen cambios en la temperatura de Curie como se muestra a continuación.

Tabla 5.10. Resultados del análisis Rietveld para los parámetros de red y el volumen de las manganitas dopadas con Sr= 0.15, 0.08, 0.07 y 0.06.

Dopaje	a	b	c	Volumen	Estructura (T <sub>amb</sub> )
Sr <sub>0.15</sub>	5.49918	5.49918	13.32044	348.855	Romboédrica
Sr <sub>0.08</sub>	5.46772	7.72816	5.49304	232.111	Ortorrómbica
Sr <sub>0.07</sub>	5.46739	7.72622	5.49213	232.000	Ortorrómbica
Sr <sub>0.06</sub>	5.46702	7.72662	5.48939	231.881	Ortorrómbica

La figura 5.39 muestra la dependencia de la temperatura de Curie T<sub>c</sub> con la composición de estroncio x en el sistema La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> estudiado en el presente trabajo. Las temperaturas de Curie obtenidas por medio de mediciones termomagnéticas con barrido de temperatura de 15 K/min para las composiciones x= 0.15, 0.08, 0.07 y 0.06 son: 332, 300, 295 y 290 K respectivamente. El comportamiento de la dependencia de la temperatura de Curie T<sub>c</sub> con la composición de estroncio x es lineal y puede observarse que la temperatura de Curie, T<sub>c</sub>, aumenta aproximadamente en 4.7 K por cada centésima que aumenta la composición x del estroncio, es decir, ocurre un cambio relativamente grande de la temperatura de Curie con el aumento del contenido de estroncio.

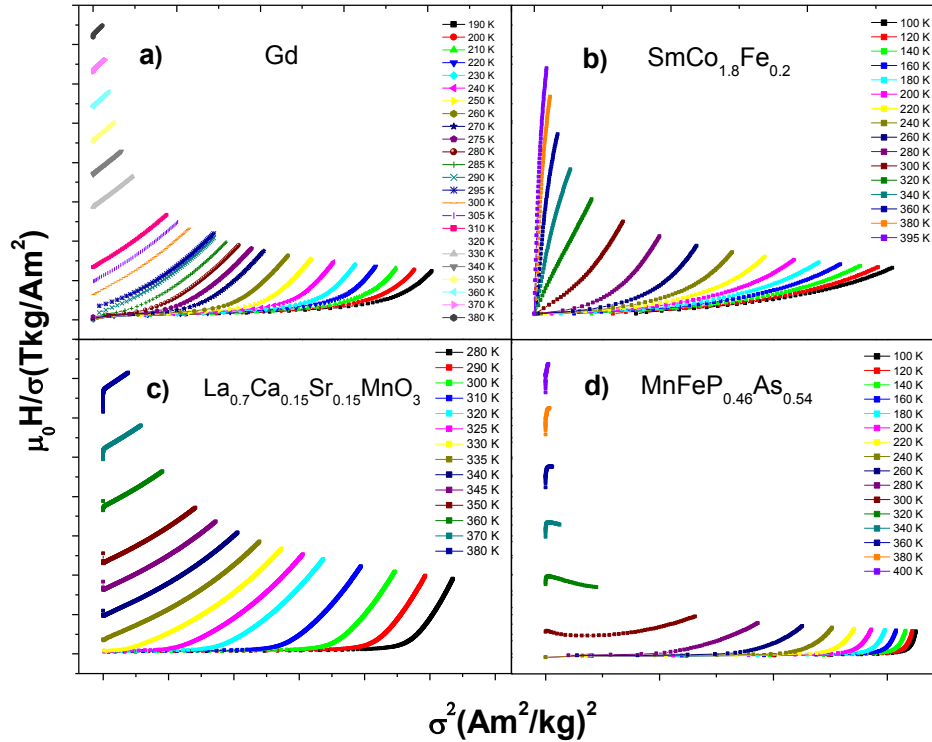


**Fig. 5.39.** Dependencia de la temperatura de Curie T<sub>c</sub> con la composición de estroncio x.

### 5.3 *Análisis comparativo de transiciones de fase en materiales magnetocalóricos.*

Dada la relevancia que tiene el conocer el orden de la transición de fase en materiales magnetocalóricos para su aplicación en refrigeración magnética. Se realizó un análisis comparativo entre algunos de los métodos que emplean mediciones magnéticas relacionadas al efecto magnetocalórico. Entre ellos están: el criterio Banerjee, la curva universal de entropía magnética y el criterio de la teoría del campo medio. Estos se aplicaron a las manganitas y a los compuestos de SmCoFe estudiados en el presente trabajo así como al Gd y al sistema MnFePAs producto de proyectos realizados con CONACYT y la empresa de tecnología IDEA y elaborados en el laboratorio de materiales magnéticos del CIMAV en los que se tuvo participación.

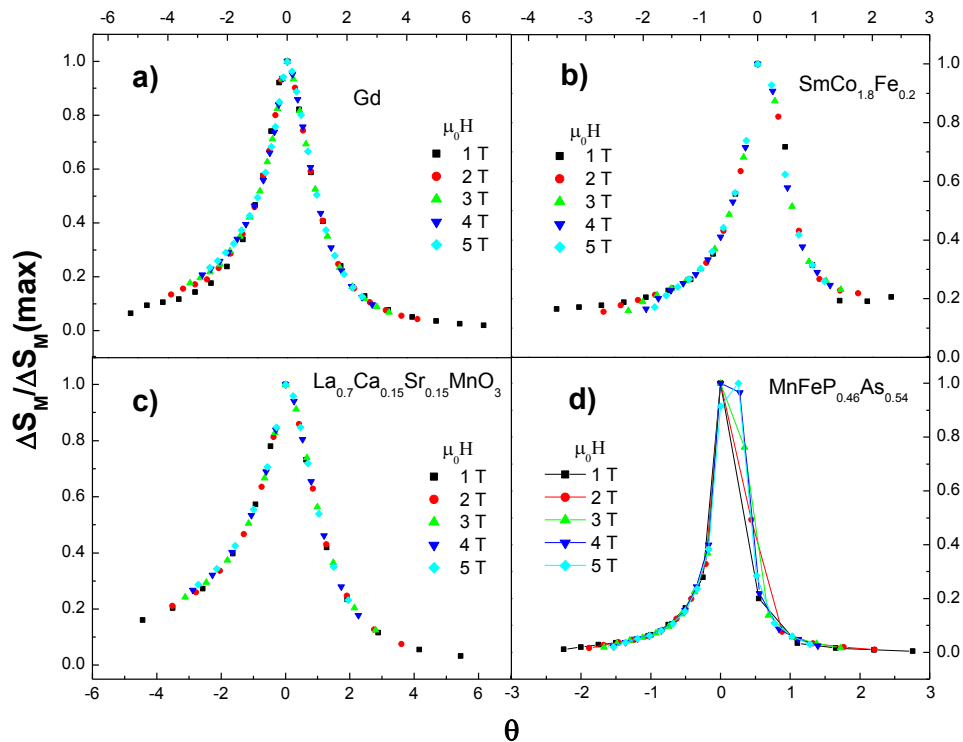
En la figura 5.40 se muestran las gráficas de Arrot con las curvas  $H/\sigma$  vs  $\sigma^2$  para los compuestos: Gd puro,  $\text{SmCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  y  $\text{MnFeP}_{0.46}\text{As}_{0.54}$ . De acuerdo con el criterio Banerjee, la pendiente positiva para todas las curvas en los gráficos de Arrot que corresponden a las muestras Gd puro,  $\text{SmCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}$  y  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  por abajo y por encima de sus respectivas temperaturas de Curie ( $T_C$ ) indican la presencia de una transición de fase de segundo orden. Aplicando de la misma manera el criterio Banerjee al gráfico de Arrot correspondiente a la muestra  $\text{MnFeP}_{0.46}\text{As}_{0.54}$  mostrada en la figura 5.40 (d), la pendiente negativa para temperaturas más allá de la región de transición ( $T_C$ ) indica la presencia de una transición de fase de primer orden [Bebenin et al., 2014].



**Fig. 5.40.** Gráfico de Arrott  $H/\sigma$  vs  $\sigma^2$  para las muestras: **a)** Gd, **b)**  $\text{SmCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}$ , **c)**  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  and **d)**  $\text{MnFeP}_{0.46}\text{As}_{0.54}$ . Las isotermas de magnetización se muestran para cada compuesto.

La figura 5.41 muestra las curvas reescaladas para las muestras: Gd,  $\text{SmCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  y  $\text{MnFeP}_{0.46}\text{As}_{0.54}$  para campos magnéticos aplicados que van de 1 a 5T. Para construir estas curvas reescaladas, se definieron dos temperaturas de referencia con el propósito de corregir la presencia de una fase minoritaria o un factor desmagnetizante [Franco et al., 2010], [Bonilla et al., 2010]. Estas temperaturas de referencia y la temperatura de Curie son la base para reescalar el eje de temperatura y definir la nueva variable  $\theta$  [Franco et al., 2010] donde  $\theta=0$  corresponde a la temperatura de transición. Como se observa en las figuras 5.41 a), b) y c) las curvas reescaladas para el Gd,  $\text{SmCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}$  and  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  colapsan en una curva universal, estableciendo un comportamiento de segundo orden en estas muestras; el colapso para  $\theta > 0$  es debido al comportamiento paramagnético [Bonilla et al., 2010] ya que la magnetización escala con  $(\mu_0 H/kT)$ . En los casos de las muestras de Gd y  $\text{SmCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}$  el colapso de las curvas no se alcanza completamente para temperaturas  $\theta < -2$ , debido al hecho de que la ecuación de estado solo es válida cerca de la temperatura crítica [Franco et al., 2010]. Existe una pequeña región dentro de los valores  $-1 < \theta < 0$  como en el  $\text{SmCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}$  y el  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  donde no se observan puntos. Esto está relacionado con el número de curvas isotérmicas consideradas en las mediciones y con el comportamiento de cada material magnético cerca de su temperatura de transición. El comportamiento dentro del rango  $-1 < \theta < 0$  para la curva universal

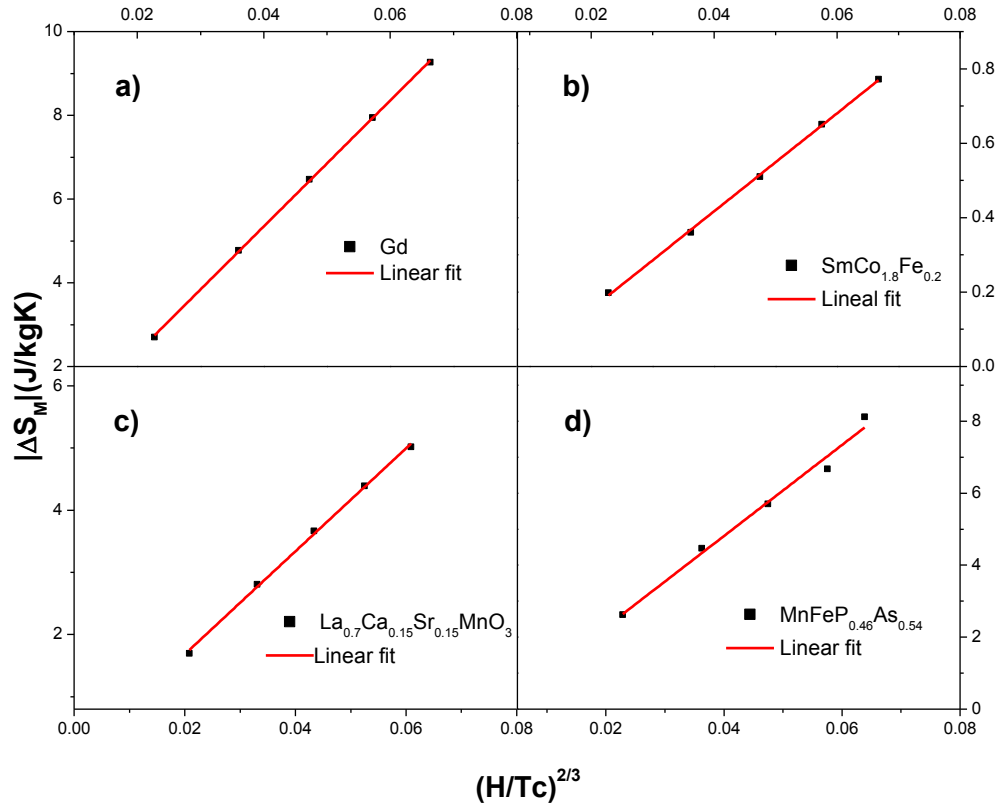
es importante debido a que el colapso es real en transiciones de segundo orden como en la muestra de Gd y solo aparente en transiciones de primer orden [Bonilla et al., 2010]. Las curvas reescaladas para el compuesto  $\text{MnFeP}_{0.46}\text{As}_{0.54}$  se muestran en la figura 5.41 d). Dentro de los valores  $-2.5 < \theta < 0$  y  $1 < \theta < 3$  se exhibe un colapso de las curvas estableciendo un comportamiento de segundo orden en estas regiones. Sin embargo, dentro de la región  $0 < \theta < 1$  se observa un desajuste de las curvas. Esto pudiera estar relacionado a la competencia entre el enlace químico y los momentos magnéticos que se vuelve más fuerte a medida que se aproxima la temperatura de transición y se mantiene vía el acoplamiento magnetoelástico hasta que se alcanza cierto grado de estabilidad por encima de  $T_C$  [Dung et al., 2012]. Por lo tanto, una mezcla de comportamientos de primero y segundo orden se identificó por el criterio de la curva universal en el compuesto  $\text{MnFeP}_{0.46}\text{As}_{0.54}$ .



**Fig. 5.41.** Curvas universales reescaladas para campos magnéticos aplicados que van de 1 hasta 5 T en las muestras: **a)** Gd, **b)**  $\text{SmCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}$ , **c)**  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  and **d)**  $\text{MnFeP}_{0.46}\text{As}_{0.54}$ .

La figura 5.42 muestra la dependencia del cambio de entropía magnética con el parámetro  $(\mu_0 H/T_C)^{2/3}$  para las muestras de Gd,  $\text{SmCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  y  $\text{MnFeP}_{0.46}\text{As}_{0.54}$ . La teoría del campo medio predice que en la vecindad de transiciones de segundo orden [Shamba et al., 2012],  $|\Delta S_M|$  es proporcional a  $(\mu_0 H/T_C)^{2/3}$ . El ajuste lineal de los datos en el Gd,  $\text{SmCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}$  y  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  demuestra, por un ajuste muy cercano, la validez de la

relación  $\Delta S_M \propto (\mu_0 H/T_C)^{2/3}$  alrededor de  $T_C$  que caracteriza una transición de segundo orden. En el caso del compuesto  $\text{MnFeP}_{0.46}\text{As}_{0.54}$  (Fig. 5.42 d), la predicción de la teoría del campo medio  $\Delta S_M \propto (\mu_0 H/T_C)^{2/3}$  también muestra una tendencia lineal. Por lo que una transición de fase de segundo orden puede establecerse para este compuesto de acuerdo con la teoría del campo medio.



**Fig. 5.42.** Dependencia del cambio de entropía magnética en el parámetro  $(\mu_0 H/T_C)^{2/3}$  para las muestras: a) Gd, b)  $\text{SmCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}$ , c)  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  and d)  $\text{MnFeP}_{0.46}\text{As}_{0.54}$ . La línea continua en color rojo representa el ajuste lineal de los datos.

De manera interesante, la aplicación de los tres criterios al compuesto  $\text{MnFeP}_{0.46}\text{As}_{0.54}$  revela diferentes comportamientos de la transición de fase: un comportamiento de primer orden se observó por el criterio Banerjee (Fig. 5.40 d), una mezcla de comportamientos de primero y segundo orden se identificó por la curva universal (Fig. 5.41 d) mientras que por el criterio de la teoría del campo medio se determinó una transición de fase de segundo orden (Fig. 5.42 d). De acuerdo con cálculos ab initio llevados a cabo en la ref. [Dung et al., 2011], la interacción entre los átomos de Fe y Mn en los compuestos hexagonales de tipo  $\text{Fe}_2\text{P}$  muestra un comportamiento magnético complejo con la presencia simultánea de magnetismo fuerte y débil en las capas atómicas alternas Fe(3f) y Mn(3g) respectivamente [Dung et al., 2011], donde el magnetismo débil de las capas de Fe es responsable de un fuerte acoplamiento con la red cristalina, y el magnetismo

fuerte en las capas de Mn adyacente permite el ajuste de las temperaturas de Curie aproximadamente a temperatura ambiente [Dung et al., 2012]. Además, un fuerte efecto magnetoelástico cerca de  $T_C$  resulta de la competencia entre el enlace químico y los momentos magnéticos, lo cual produce un cambio abrupto en la relación del parámetro de red  $c/a$  junto con un pequeño cambio de volumen [Dung et al., 2012]. Por lo tanto, estos dos factores pudieran ser responsables por los diversos comportamientos observados cuando los diferentes criterios son aplicados e interpretados. Por esta razón, este sistema requiere un estudio más detallado dada su complejidad y los resultados expuestos.

## V. Conclusiones.

El reemplazo de 1/10 de átomos de Co por átomos de Fe en el compuesto  $\text{SmCo}_2$  desplaza la temperatura de Curie de 220 K a temperatura ambiente. El compuesto  $\text{SmCo}_2$  muestra un cambio máximo de entropía magnética de  $\Delta S_M = 3.61 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$  en la transición de reorientación de espines  $T_{SR} = 175 \text{ K}$  para un campo magnético aplicado de  $\mu_0 H = 1.5 \text{ T}$ ; este cambio de entropía magnética es más grande que el cambio de entropía magnética en la temperatura de transición ferromagnética a paramagnética ( $T_C = 220 \text{ K}$ ). El agregar Fe al compuesto  $\text{SmCo}_2$  prácticamente suprime la transición de reorientación de espines en los compuestos  $\text{SmCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}$ , y el cambio máximo en la entropía magnética aparece en la temperatura de Curie. El cambio de entropía magnética a la temperatura de Curie para todas las muestras a  $\mu_0 H = 1.5 \text{ T}$  mantiene una diferencia cercana entre ellos, resaltando el rol de la transición de reorientación de espines en obtener un alto cambio de entropía en el compuesto  $\text{SmCo}_2$ .

En las mediciones termomagnéticas y de calorimetría diferencial de barrido a la muestra  $x = 0.15$ , se observó una transición de fase ortorrómbica-romboédrica alrededor de los 246 K. De manera interesante las curvas termomagnéticas muestran que la temperatura de la transición es independiente del campo magnético y muestran una histéresis térmica de 10 K. De la cinética de transformación un exponente  $n = 0.48 \approx 0.5$  y una energía de activación de 388 kJ/mol fue determinada. Este valor del exponente corresponde a un mecanismo controlado de difusión de engrosamiento de placas grandes después del choque completo de los bordes de la placa. El máximo cambio de entropía magnética fue de 5 J/kg·K para un campo magnético aplicado de 5T, con una capacidad refrigerativa de 173 J/kg a la temperatura de Curie.

Se comprobó la existencia de los modos vibratorios Jahn-Teller (JT) y de inclinación del octaedro de oxígeno por medio de espectroscopia Raman. Estos aparecen a los 480 y 210  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente y se ven reflejados en los gráficos



de CDB y  $M$  vs  $T$  como una transición JT. La aparición de esta transición JT ocurre a diferentes temperaturas y sin secuencia al aumentar la velocidad de barrido de temperatura en los gráficos  $M$  vs  $T$ . Lo anterior se debe al fuerte acoplamiento electrón-fonon de este sistema aunado a la presencia de la transición JT estática-dinámica al ser sometidos al campo constante y a las velocidades de barrido de temperatura. Por parte del gráfico de CDB la transición JT estática-dinámica se observa por la presencia de un pico endotérmico a los 225 K que prevalece a esa temperatura independientemente de la velocidad de barrido. Además este queda en evidencia por las fluctuaciones térmicas que se observan a temperaturas menores a los 225 K probando la presencia de los modos vibratorios JT y de inclinación del octaedro de oxígeno.

Es posible realizar el ajuste de la temperatura de Curie a temperatura ambiente mediante el cambio en la composición de estroncio en las manganitas del sistema  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  con la metodología utilizada. La temperatura de Curie obtenida para las composiciones  $x= 0.15, 0.08, 0.07$  y  $0.06$  fue de 332, 300, 295 y 290 K respectivamente. Se obtuvo un cambio de alrededor de 4.7 K por cada centésima de estroncio que se agrega, lo que da cuenta de la sensibilidad del sistema a la composición; como también se observó por los pequeños cambios en los parámetros de red obtenidos mediante el análisis Rietveld.

Un comportamiento de segundo orden fue identificado en las transiciones magnéticas del Gd puro,  $\text{SmCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}$ , y  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  usando la curva universal, y los criterios Banerjee y de la teoría del campo medio. En el caso del compuesto  $\text{MnFeP}_{0.46}\text{As}_{0.54}$ , se observó un comportamiento de primer orden por el criterio de Banerjee, el orden de la transición de fase usando el criterio de la teoría de campo medio estableció un comportamiento de segundo orden mientras que una mezcla de comportamiento de primero y segundo orden fueron identificados por el criterio de la curva universal. Este comportamiento puede estar relacionado con la presencia simultánea de magnetismo fuerte y débil en las placas atómicas alternas de Fe (3f) y Mn (3g) respectivamente y al efecto magnetoelástico causado por el fuerte acoplamiento entre el magnetismo y la red cristalina. En resumen, la aplicación simultánea de los criterios de la curva universal, Banerjee y la teoría del campo medio ha permitido un mejor entendimiento acerca de la naturaleza del orden de las transiciones de fase en diferentes materiales magnetocalóricos.



## VI. Referencias.

[Amaral y Amaral, 2009] Amaral J.S. y Amaral V.S., 2009. On estimating the magnetocaloric effect from magnetization measurements. *Journal of magnetism and magnetic materials*. doi:10.1016/j.jmmm.2009.06.013.

[Bebenin et al., 2014] N.G. Bebenin, R.I. Zainullina. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 354, 76-80 (2014).

[Bingham, 2013] N. S. Bingham, 2013. Magnetism in complex oxides probed by magnetocaloric effect and transverse susceptibility. *Scholar commons, University of South Florida*.

[Bonilla et al., 2010] C. M. Bonilla, J. Herrero-Albillos, F. Bartolomé, L. M. Garcia, M. Parra Borderiras, V. Franco. *Physical Review B* 81, 224424 (2010).

[Brück et al., 2007] Brück E., Tegus O., Thanh D.T.C., 2007. Magnetic refrigeration near room temperature. *JMMM*. 310, 2793-2799.

[Brück, 2005] Brück E., 2005. Developments in magnetocaloric refrigeration. *Journal of physics D: applied physics*. 38, R381-R391.

[Brück, 2009] Brück E., 2009. Introduction to special issue on magnetocaloric materials. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 321, 3533-3534.

[Burzo et al., 2009] Burzo E., Balasz I., Deac I., Tetean R., 2009. Magnetic properties and magnetocaloric effects in ferrimagnetic compounds. *Journal of magnetism and magnetic materials*. doi:10.1016/j.jmmm.2009.09.014.

[Caron et al., 2009] Caron L. Ou Z.Q., Nguyen T.T., 2009. On the determination of the magnetic entropy change in materials with first-order transitions. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 321, 3559-3566.

[Cullity y Graham, 2009] Cullity B.D. y Graham, 2009. *Introduction to magnetic materials*. Wiley.

[Cullity y Stock, 2001] Cullity B.D. y Stock S.R., 2001. *Elements of X ray diffraction*. Addison Wesley.

[Das y Dey, 2007] Soma Das, T.K. Dey, 2007. Above room temperature magnetocaloric properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-z}\text{Na}_z\text{MnO}_3$  compounds. *Materials Chemistry and Physics*, 108, 220-226.

[de Oliveira y von Ranke, 2009] De oliveira N.A. y von Ranke P.J., 2009. Theoretical aspects of the magnetocaloric effect. Physics reports. doi:10.1016/j.physrep.2009.12.006.

[Debnath et al., 2013] J. C. Debnath, A. M. Strydom, P. Shamba, J. L. Wang and S. X. Dou. Journal of applied physics 113, 233903 (2013).

[Dung et al., 2011] N. H. Dung, Z. Q. Ou, L. Caron, L. Zhang, D. T. Cam Thanh, G. A. de Wijs, R. A. de Groot, K. H. J. Buschow and E. Brück. Adv. Energy Mater 1, 1215-1219 (2011).

[Dung et al., 2012] N. H. Dung, L. Zhang, Z. Q. Ou, L. Zhao, L. van Eijck, A. M. Mulders, M. Avdeev, E. Suard, N. H. van Dijk and E. Brück. Physical review B 86, 045134 (2012).

[Dunhui et al., 2003] Dunhui W., Shaolong T., Songling H., 2003. The origin of the large magnetocaloric effect in  $R\text{Co}_2$  ( $R=\text{Er}$ ,  $\text{Ho}$  and  $\text{Dy}$ ). Journal of alloys and compounds. 360, 11-13.

[Egilmez, 2009] M. Egilmez, 2009. Magnetotransport and magnetoresistive anisotropy in perovskite manganites. University of Alberta.

[Espinosa et al. 2008] A. Espinosa, M. Otero-Leal, F. Rivadulla, J Rivas, A de Andrés, 2008. Electrón-phonon coupling through the orthorhombic to rhombohedral phase transition in  $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1/3}\text{MnO}_3$  manganites. Journal of Luminescence, 128, 992-994.

[Franco et al., 2008] V. Franco, A. Conde, JM Romero-Enrique and J S Blázquez, 2008. A universal curve for the magnetocaloric effect: an analysis based on scaling relations. Journal of physics: condensed matter, 20, 285207 (5pp).

[Franco et al., 2010] V. Franco, A. Conde. International Journal of Refrigeration 33, 465-473 (2010).

[Fuentes, 2004] L. Fuentes 2004. Introducción al método de Rietveld. Centro de Investigación en materiales Avanzados. Sociedad Mexicana de Cristalografía.

[Gamzatov et al., 2010] Gamzatov A.G., Batdalov A.B., Aliev A.M., 2010. Magnetocaloric effect in  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  manganites. JETP letters, vol. 91, No 7, 341-343.

[González, 1985] González, A. "Análisis térmico diferencial y calorimetría. En: Análisis diferencial". Editorial Científico Técnica. La Habana. Cuba. 1985.

[Gschneidner y Pecharsky, 2000] Gschneidner K.A. y Pecharsky V.K., 2000. Magnetocaloric materials. Annual reviews material science. 30, 387-429.

[Gschneidner y Pecharsky, 2008] Gschneidner K.A., Jr., Pecharsky V.K., 2008. Thirty years of near room temperature magnetic cooling: where we are today and future prospects. *International journal of refrigeration*. 31, 945-961.

[Jacobs y Kilduff, 2001] Jacobs J. A. y Kilduff T.F., 2001. *Engineering materials technology*. Prentice Hall. 73-85.

[Joy et al, 1998] P A Joy, P S Anil Kumar and S K Date, 1998. The relationship between field-cooled and zero-field-cooled susceptibilities of some ordered magnetic systems. *J. Phys.: Condens. Matter* 10 11049.

[Kalantri et al. 2010] Pushkar P. Kalantri, Rakesh R. Somani and Dinesh T. Makhija, 2010. Raman spectroscopy: A potential technique in analysis of pharmaceuticals. *Der Chemica Sinica*, 1(1): 1-12.

[Kapusta et al., 1998] Kapusta Cz., Oliveira I.S., Riedi P.C., 1998. A nuclear magnetic resonance study of  $\text{SmCo}_2$ . *Journal of magnetism and magnetic materials*. 177, 1121-1122.

[Khlifi et al., 2011] M. Khlifi, M. Bejar, O. El Sadek, E. Dhahri, M. A. Ahmed, E. K. Hlil, 2011. Structural, magnetic and magnetocaloric properties of the lanthanum deficient in  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2-x}\text{MnO}_3$  ( $x=0-0.20$ ) manganites oxides. *Journal of Alloys and compounds*, 509, 7410-7415.

[Khlifi et al., 2014] M. Khlifi, E. Dhahri, E. K. Hlil. *J. Supercond Nov Magn*, 27:1341-1345 (2014).

[Klung y Alexander, 1974] Klung, H. P.; y Alexander, L. E., 1974. *X-ray Diffraction Procedures: for Polycrystalline and Amorphous Materials*. Wiley-Interscience Publication. New York. US.

[Koubaa et al., 2011] Koubaa M., Regaieg Y., Chei Khrouhou W., 2011. Magnetic and magnetocaloric properties of Lantanum manganites with monovalent elements doping at A-site. *JMMM*, 323, 252-257.

[Krishnamoorthi et al., 2010] Krishnamoorthi C., Siu Z., Suresh V., 2010. Charge order and its destruction effects on magnetocaloric properties of manganites. *Thin solid films*. 518, e65-e67.

[Martín y de Andrés, 2001] L. Martín-Carrón, A. de Andrés, 2001. Raman phonons and the Jahn-Teller transition in  $\text{RMnO}_3$  manganites. *Journal of alloys and compounds* 323-324, 417-421.

[Mira et al, 2001] J. Mira, J. Rivas, L. E. Hueso, F. Rivadulla, M. A. López Quintela, 2001. Strong reduction of lattice effects in mixed-valence manganites related to cristal symmetry. *Physical review B*, 65, 024418.

- [Mira et al., 2002] J. Mira, J. Rivas, F. Rivadulla, M.A. López Quintela, 2002. Identification of first and second order magnetic phase transitions in ferromagnetic perovskites. *Physica B* 320, 23-25.
- [Mnefgui et al., 2014] S. Mnefgui, N. Zaidi, A. Dhahri, E.K. Hlil, J. Dhahri. *Journal of solid state chemistry* 215 193-200 (2014).
- [Niraj et al., 2007] Niraj Singh K., Suresh K.G., Nigam A.K., 2007. Itinerant electron metamagnetism and magnetocaloric effect in  $R\text{Co}_2$ - based laves phase compounds. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 317, 68-79.
- [Pecharsky et al., 2009] Pecharsky V.K., Gschneidner K.A. Jr., Mudryk Ya., Paudyal D. Making the most of the magnetic and lattice entropy changes. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 321, 3541-3547.
- [Pecharsky y Gschneidner, 1999] Pecharsky V.K., Gschneidner K.A. Jr., 1999. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 200, 44-56.
- [Phan et al, 2010] M.H. Phan, S. Chandra, N.S. Bingham, H. Srikanth, C. L. Zhang, 2010. Collapse of charge ordering and enhancement of the Magnetocaloric effect in nanocrystalline  $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.275}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ . *Applied physics letters* 97, 242506.
- [Phan y Yu, 2007] Manh-Huong Phan, Seong-Cho Yu, 2007. Review of the magnetocaloric effect in manganite materials. *JMMM*, 308, 325-340.
- [Pissas et al., 2005] M. Pissas, I. Margiolaki, G. Papavassiliou, D. Stamopoulos, D. Argyriou, 2005. Crystal Structure of Ferromagnetic Insulated  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . *Phys Rev B* 72, 064425.
- [Ramón, 2007] M. L. Ramón, 2007. Introducción al método de Rietveld. Centro de investigación en energía, Universidad Nacional Autónoma de México.
- [Resnick et al. 2002] Resnick, R.; Halliday D.; y Krane K. S., 2002. Física volumen 2. CECSA. 775-777.
- [Ruchita y Agrawal, 2011] Ruchita S. Das y Y.K. Agrawal, 2011. Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications. *Vibrational Spectroscopy*, 57, 163-176.
- [Sands, 1975] Sands Donald E., 1975. Introduction to Crystallography. Dover publications. Inc. New York. 103.
- [Sarkar et al, 2010] T. Sarkar, A.K. Raychaudhuri, A.K. Bera and S.M. Yusuf, 2010. Effect of size reduction on the ferromagnetism of the manganite  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.33$ ). *New Journal of Physics*, 12, 123026 (21pp).

[Shamba et al., 2012] P. Shamba, J. L. Wang, J. C. Debnath. J. Phys.: Condens. Matter 25, 056001 (7pp) (2012).

[Soltan, 2009] A.S. Soltan, 2009. An integrated approach for determining the crystallization kinetics parameters of a glassy system. J. of non-oxide glasses. 1, 103-111.

[Spichkin y Tishin, 2005] Spichkin Y.I., Tishin A.M., 2005. Magnetocaloric effect at the first-order magnetic phase transitions. Journal of alloys and compounds. 403, 38-44.

[Tang et al, 2010] W. Tang, W. Lu, X. Luo, B. Wang, X. Zhu, W. Song, Z. Yang, Y. Sun 2010. Particle size effects on  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ : size-induced changes of magnetic phase transition order and magnetocaloric study. J.M.M.M. 322, 2360-2368.

[Tishin, 2007] Tishin A.M., 2007. Magnetocaloric effect: current situation and future trends. Journal of magnetism and magnetic materials. 316, 351-357.

[Tishin, 2008] Tishin A.M., 2008. Magnetocaloric effect: from theory to practice. Encyclopedia of materials: science and technology. 5035-5041.

[Ulyanov et al., 2008] A.N. Ulyanov, J.S. Kim, Y.M. Kang, D.G. Yoo, 2008. Oxygen deficiency as a driving force for metamagnetism and large low field magnetocaloric effect in  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  manganites. J. of applied physics. 104, 113916-17.

[van Diepen et al., 1973] van Diepen A.M., de Wijn H. W., Buschow K.H.J., 1973. Temperature dependence of the Crystal-Field-Induced Anisotropy in  $\text{SmFe}_2$ . Physical Review B. 8, 1125-1129.

[Venkatesh et al, 2011] R. Venkatesh, L. Theil Kuhn, N. Pryds, C.R.H. Bahl, J. Bohr, 2011. Broadening of the magnetic entropy change in  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ . Materials Chemistry and Physics, 132, 192-195.

[Wang et al, 2012] Z. Wang, Q. Xu, K. Chen, 2012. Maximum magnetic entropy change modulated toward room temperature in perovskite manganites  $\text{La}_{0.7-x}\text{Nd}_x(\text{Ca,Sr})_{0.3}\text{MnO}_3$ . Current Applied Physics, 12, 1153-1157.

[Xiao et al., 2006] Xiao Y.G., Huang Q., Ouyang Z.W., 2006. Crystal and magnetic structures of laves phase compound  $\text{NdCo}_2$  in the temperature range between 9 and 300 K. Journal of alloys and compounds. 420, 29-33.

**VII. Anexo A.**

En la siguiente tabla se muestran las magnitudes, símbolos, unidades CGS, unidades SI y los factores de conversión al Sistema Internacional (SI).

Magnitud	Símbolo	Unidad (CGS)	Factor de multiplicación <sup>1</sup>	Unidad (SI)
<b>Intensidad de campo magnético</b>	H	Oe	$10^3/4\pi$	<b>A/m</b>
<b>Momento magnético</b>	$\mu$	emu <sup>2</sup>	$10^{-3}$	<b>J/T</b>
<b>Magnetización</b>	M	emu/cm <sup>3</sup>	$10^3$	<b>A/m</b>
<b>Magnetización específica</b>	$\sigma$	emu/g	1	<b>Am<sup>2</sup>/kg</b>
<b>Inducción magnética<sup>3</sup></b>	B	G	$10^{-4}$	<b>T</b>
<b>Densidad de energía magnética</b>	B·H	GOe	$10^{-4} \cdot 10^3/4\pi$	<b>J/m<sup>3</sup></b>
<b>Constante de anisotropía</b>	K	erg/cm <sup>3</sup>	$10^{-1}$	<b>J/m<sup>3</sup></b>

Nota: En el SI,  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  Tm/A.

<sup>1</sup> Factor por el que hay que multiplicar el valor de la magnitud expresada en CGS para llevarla al SI.

<sup>2</sup> Las siglas significan "Unidad electromagnética", 1 emu = 1 erg/G<sup>2</sup>.

<sup>3</sup> En el sistema CGS,  $B = H+4\pi M$ , y en el SI,  $B = \mu_0(H+M)$ .