



Efecto magnetocalórico en sistemas combinados de manganitas

Dante Peluso

Tesis de Licenciatura en Ciencias Físicas

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Universidad de Buenos Aires

Junio de 2024

TEMA: Efector magnetocalórico en sistemas combinados de manganitas

ALUMNO: Dante Peluso

L.U. N°: 78/17

LUGAR DE TRABAJO: Centro Atómico Constituyentes, CNEA

DIRECTOR DEL TRABAJO: Dr. Mariano Quintero

CODIRECTOR o COLABORADOR: Dr. Sebastián Passanante

FECHA DE INICIACION: Septiembre 2022

FECHA DE FINALIZACION: Junio de 2024

FECHA DE EXAMEN:

INFORME FINAL APROBADO POR:

Autor

Jurado

Director

Jurado

Profesor(a) de Tesis de Licenciatura

Jurado

Dedicado a todas las estrellas, que como faros en la noche me guiaron y acompañaron en este viaje. Gracias por recordarme la propia propia luz que llevo en mi interior.

Sigan brillando que su fulgor no encandila.

*Y a Vitalij K. Percharsky, quién falleció antes de que esta tesis pudiera ser terminada,
Buenas noches dulce príncipe.*

Resumen

La creciente tasa de consumo energético y los efectos nocivos de las actuales tecnologías sobre el medio ambiente presentan la necesidad de desarrollar nuevos métodos de producción de energía sustentable. Particularmente, se ha observado que la refrigeración supone un mayor consumo energético en comparación a otras tecnologías en contextos residenciales y comerciales. Según la *Institut International du Froid* (IIF), una organización intergubernamental que busca promover y esparcir conocimiento sobre este tipo de tecnologías y sus aplicaciones, para así guiar políticas ambientalistas, estima que los sistemas de refrigeración, aire acondicionado y bombas de calor operativos en el mundo alcanzaron en 2019 la cifra total de cinco mil millones, representando un 20% de la energía consumida a nivel mundial [1]. De esa cifra, dos mil millones son sistemas domésticos de refrigeración [2], cantidad que se encuentra en constante aumento, como fue observado en el periodo entre 1996 y 2008, donde duplicó su número [3]. En los Estados Unidos, los sistemas de climatización consumen un 31 % de la energía de los hogares [4]. Se estima que del área de servicios del sector industrial de la Unión Europea un 42 % del consumo de electricidad está dedicado a la refrigeración y al aire acondicionado [5].

La refrigeración magnética resulta ser una tecnología prometedora en términos de disminución del consumo energético [6]. Además, este método de refrigeración elimina el uso de gases como los clorofluorocarburos (CFCs) e hidroclorofluorocarburos (HCFCs), los cuales están presentes en los métodos tradicionales [6], que funcionan mediante compresión y expansión de estos mismos gases. Éstos tienen un impacto negativo en el ambiente ya que afectan la capa de ozono y generan otros gases de efecto invernadero.

Tras el descubrimiento del Efecto Magnetocalórico Gigante a temperatura ambiente en aleaciones a base de gadolinio en 1997 [7], ha aumentado y se ha diversificado la búsqueda de materiales magnéticos que puedan aprovechar este fenómeno para aplicaciones de refrigeración a temperatura ambiente.

Esta misión puede dividirse en dos grandes disciplinas, la tarea de diseño y optimización de ciclos termodinámicos basados en el efecto anteriormente mencionado, y la investigación básica de materiales magnéticos, específicamente cómo distintas propiedades de estos sistemas afectan al efecto magnetocalórico.

Este trabajo pertenece a la segunda categoría, donde se caracterizaron las propiedades magnéticas de sistemas de óxidos de manganeso de valencia mixta o “manganitas” mediante mediciones de magnetización, para luego con ello cuantificar el efecto magnetocalórico presente en las mismas utilizando cálculos del cambio de entropía magnética. Se utilizan como base dos muestras en polvo de composiciones $La_{0.75}Sr_{25}MnO_3$ y $La_{0.305}Pr_{0.32}Ca_{0.375}MnO_3$. Así, se comparan las propiedades de interés de las manganitas utilizadas, así como las ventajas de desarrollar sistemas combinados a partir de las mismas para mejorar las características explotables del efecto antes mencionado. Se espera para estos últimos sistemas, que el efecto observado sea aditivo, es decir equivalente a la suma del efecto registrado en cada una de sus partes constituyentes.

De ser fructuoso el efecto observado, significaría un paso adelante en la búsqueda y calificación de materiales para aplicaciones de refrigeración magnética a temperatura ambiente.

Durante este trabajo se estudió el EMC en dos muestras de polvos de manganita de distintos dopajes, realizando para ello una extensiva caracterización de las propiedades magnéticas de estos materiales mediante mediciones experimentales. Luego se calcula y analiza el cambio isotérmico de entropía magnética para la calificación del EMC observado. Y principalmente, se aborda una técnica de desarrollo de nuevos materiales magnetocalóricos mediante la mezcla no química de las sustancias, una forma de material compuesto formado por la mezcla de polvos.

Se realizaron para estas nuevas muestras los mismos estudios de caracterización magnética y de EMC, comparando sus propiedades con las descritas para las manganitas sin mezcla. Los resultados obtenidos en los materiales compuestos sirvieron como prueba de concepto para su utilidad a la hora de mejorar aspectos deseables del EMC presentado en sus partes constituyentes, a la vez que permitieron el rechazo de la hipótesis de que la entropía magnética de este tipo de materiales compuestos es equivalente a la suma ponderada de la entropía de sus componentes de manera independiente, abriendo así, la puerta a nuevos estudios de las interacciones magnéticas entre fases.

Palabras Clave:

- Efecto Magnetocalórico
- Materiales Compuestos
- Manganitas

- Refrigeración Magnética

Abstract

The increasing rate of energy consumption and the harmful effects of current technologies on the environment highlight the need to develop new methods for sustainable energy production. Particularly, it has been observed that cooling systems consume a significant amount of energy compared to other technologies in residential and commercial contexts. According to the *Institut International du Froid* (IIF), an intergovernmental organization promoting knowledge and applications of refrigeration technologies to guide environmental policies, refrigeration, air conditioning, and heat pump systems reached an estimated five billion active units in 2019, representing 20% of global energy consumption [1]. Of these, two billion were domestic refrigeration systems [2], a number that has been steadily increasing, doubling between 1996 and 2008 [3]. In the United States, HVAC systems consume 31% of household energy [4]. In the European Union's industrial sector, 42% of electricity consumption is dedicated to refrigeration and air conditioning [5].

Magnetic refrigeration emerges as a promising technology for reducing energy consumption [6]. Additionally, this method eliminates the use of ozone-depleting gases and greenhouse gases like chlorofluorocarbons (CFCs) and hydrochlorofluorocarbons (HCFCs), commonly used in traditional compression-expansion refrigeration systems [6].

Since the discovery of Giant Magnetocaloric Effect at room temperature in gadolinium-based alloys in 1997 [7], research has expanded to identify magnetic materials that can utilize this phenomenon for ambient temperature cooling applications.

This mission can be divided into two major disciplines: the design and optimization of thermodynamic cycles based on the aforementioned effect, and fundamental research on magnetic materials, specifically how different properties affect the magnetocaloric effect.

This work falls into the latter category, where the magnetic properties of mixed-valence manganese oxide systems, known as "manganites", were characterized through magnetization measurements to quantify their magnetocaloric effect using calculations of magnetic entropy change. Two manganite powder samples were used as the base for the experiment, with chemical compositions $La_{0.75}Sr_{25}MnO_3$ y $La_{0.305}Pr_{0.32}Ca_{0.375}MnO_3$. This enabled comparison of the properties of interest among the manganites and explored the advantages of developing composite systems from them to enhance exploitable characteristics of the magnetocaloric effect. It is anticipated that in these composite systems, the observed effect would be additive, equivalent to the sum of the effects of each constituent part.

If successful, the observed effect would signify a significant step forward in identifying and qualifying materials for ambient temperature magnetic refrigeration applications.

During this study, the Magnetocaloric Effect (MCE) was investigated in two samples of manganite powders with different doping levels, involving extensive characterization of their magnetic properties through experimental measurements. This was followed by calculation and analysis of the isothermal change in magnetic entropy to assess the observed MCE. Notably, a technique for developing new magnetocaloric materials via non-chemical mixing of substances was explored, demonstrating the potential utility of composite materials in improving desirable aspects of the MCE presented by their constituent parts. Moreover, results from these composite materials challenged the hypothesis that their magnetic entropy is equivalent to the weighted sum of their components' entropies independently, thereby opening avenues for further studies on magnetic interactions between phases.

Keywords:

- Magnetocaloric Effect
- Composite Materials
- Manganites
- Magnetic Refrigeration

Índice

1. Introducción	1
1.1. Magnetismo en sólidos	1
1.1.1. Paramagnetismo <i>PM</i> y diamagnetismo <i>DM</i>	2
1.1.2. Ferromagnetismo <i>FM</i> y antiferromagnetismo <i>AFM</i>	2
1.2. Efecto magnetocalórico	4
1.2.1. Cambio adiabático de la temperatura	6
1.2.2. Cambio isotérmico de entropía magnética	6
1.2.3. Caracterización: figuras de mérito para ΔS_M	7
1.3. Estado actual de materiales magnetocalóricos	9
1.4. Manganitas	10
1.4.1. Campo cristalino y distorsión de Jahn-Teller	11
1.4.2. Interacción de doble intercambio	15
1.4.3. Interacción de súper intercambio y orden de carga <i>OC</i>	15
1.4.4. Separación de fases PS	17
2. Desarrollo experimental	19
2.1. Magnetómetro de muestra vibrante	19
2.2. Curvas de magnetización y cálculo de $\Delta S_M(T)$	22
2.3. Muestras utilizadas y caracterización morfológica	26
3. Efecto magnetocalórico en muestras cerámicas	29
3.1. $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ (LSMO)	30
3.1.1. Caracterización magnética	30
3.1.2. Caracterización del efecto magnetocalórico	39
3.2. $\text{La}_{0.305}\text{Pr}_{0.32}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ (LPCMO)	41
3.2.1. Caracterización magnética	41
3.2.2. Caracterización del efecto magnetocalórico	51

4. Composites	55
4.1. Composite (50) / C(50)	57
4.1.1. Caracterización magnética	57
4.1.2. Caracterización del efecto magnetocalórico	67
4.2. Composite (20) / C(20) y Composite (80) / C(80)	71
4.2.1. Caracterización magnética	72
4.2.2. Caracterización del efecto magnetocalórico	87
5. Modelo de entropía lineal para composites	95
6. Conclusiones generales	105
6.1. Magnetismo en composites	105
6.2. Efecto magnetocalórico en composites	106
A. Deducción de ΔT_{ad} desde la energía interna del sistema	109
B. Cálculo de magnetización de saturación	111

Capítulo 1

Introducción

Para el estudio del Efecto Magnetocalórico (EMC) es necesaria la comprensión de los distintos tipos de fases magnéticas que puede presentar un sólido cristalino. Resulta crucial para los cálculos que permiten cuantificar el EMC y sus características, entender la relación entre los cambios de fase magnética y parámetros termodinámicos como la temperatura y la entropía de los materiales.

1.1. Magnetismo en sólidos

Resulta crucial para introducir el efecto magnetocalórico primero entender algunos conceptos básicos de materiales magnéticos. Esta sección busca abordar brevemente distintos tipos de estados magnéticos (o “fases magnéticas”) de los materiales.

Las partes constituyentes de los materiales -considerando átomos o moléculas- poseen una propiedad intrínseca llamada “momento magnético” (\vec{m}), esta es la que interactúa con campos magnéticos externos (\vec{H}) y con otros momentos magnéticos. Se le llama magnetización de un material al momento magnético por unidad de volumen (\vec{M}), aunque también puede definirse por unidad de masa [8]. Se puede pensar entonces en la magnetización como todos los momentos magnéticos de un material promediados sobre el volumen o la masa que este posee.

Así, contamos con una propiedad intensiva, dependiente del tipo de material de estudio pero no de la *cantidad* de material.

Durante todo de este trabajo se utiliza la segunda definición dada, la que está normalizada por la masa del material, y se nota M como la magnitud del vector de magnetización.

1.1. Magnetismo en sólidos

1.1.1. Paramagnetismo *PM* y diamagnetismo *DM*

Como se mencionó previamente, los momentos magnéticos de los materiales pueden interactuar con campos magnéticos externos a los cuales se encuentren expuestos. Esta interacción divide a las sustancias en dos grandes grupos de comportamientos opuestos. Los materiales *paramagnéticos* son aquellos cuya magnetización se alinea con la dirección del campo magnético al cual se ven sometidos, de forma paralela, mientras que los materiales *diamagnéticos* también se alinean pero de forma antiparalela.

También pueden definirse estos grupos a partir de la susceptibilidad magnética (χ) de los materiales [8]:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (1.1)$$

Definida de esta forma, χ describe qué tan intensa resulta la magnetización M de un material ante la aplicación de un campo magnético externo H .

Para ser más exactos, se debe tener en cuenta el efecto de la *interacción de intercambio* entre los momentos magnéticos del mismo sistema, y definir en base a ella y al campo efectivo -o “de intercambio”- que genera en el material, una susceptibilidad más apropiada. La siguiente sección aborda esa descripción un poco más en detalle, de momento nos alcanza con considerar a la expresada en la **Ecuación (1.1)** como la parte de la susceptibilidad que da cuenta de cómo responde el material ante *únicamente* un campo magnético externo H . Esta descripción simple nos permite distinguir a los materiales *paramagnéticos* como aquellos con una susceptibilidad magnética positiva ($\chi > 0$), y a los *diamagnéticos* como los que tienen una susceptibilidad magnética negativa ($\chi < 0$).

1.1.2. Ferromagnetismo *FM* y antiferromagnetismo *AFM*

Como fue mencionado en la sección anterior, los momentos magnéticos dentro de un mismo material pueden interactuar entre sí, provocando una *magnetización espontánea*, incluso sin interacción con un campo magnético externo. Se postula que esta *interacción de intercambio* tiende a *orientar los espines de los átomos entre sí* de forma paralela.

Se trata a esta interacción de forma equivalente a un campo magnético H_E y se la asume *proporcional* a la magnetización M como se muestra en la **Ecuación (1.2)**.

$$H_E = \lambda M \quad (1.2)$$

con λ la constante de interacción independiente de la temperatura [9].

A este orden se le opone la agitación térmica, que a temperaturas elevadas lo elimina. La temperatura por encima de la cual la magnetización espontánea desaparece es la temperatura de Curie T_C , separando la fase paramagnética desordenada de la fase ferromagnética ordenada.

Si se asume el sistema en fase paramagnética, la ley de Curie enuncia que la susceptibilidad magnética es inversamente proporcional a la temperatura. Con la aplicación de un campo magnético externo H se produce una magnetización M que a su vez genera un campo de intercambio H_E . Reescribiendo la **Ecuación (1.1)** teniendo en cuenta esto se obtiene:

$$M = \chi_t (H + H_E) \quad (1.3)$$

$$M = \chi_t (H + \lambda M) \quad Ec. \quad (1.2)$$

$$M = \frac{C}{T} (H + \lambda M) \quad Ley \ de \ Curie$$

$$M(T - \lambda C) = CH$$

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - \lambda C} = \frac{C}{T - T_C} \quad Ec. \quad (1.4)$$

donde χ_t es la susceptibilidad magnética *total* y C es la constante de Curie. Incluyendo la magnetización por campo de intercambio y utilizando la definición de la **Ecuación (1.1)** para la “susceptibilidad magnética externa”, se deriva la ley de Curie-Weiss expresada en la **Ecuación (1.4)**.

Ésta describe aproximadamente el comportamiento de χ para temperaturas por sobre $T_C = \lambda C$, y diverge cuando la temperatura es igual a T_C . A esta temperatura -y por debajo de ella- se tiene magnetización espontánea. La singularidad en T_C permite tener valores finitos de M incluso para $H = 0$.

Según la **Ecuación (1.2)**, cada espín interactúa con una magnetización promedio del resto del sistema. Esta representación con el campo de intercambio H_E da una aproximación de la interacción de intercambio entre átomos vecinos (i,j), cuya energía puede expresarse con el modelo de Heisenberg en la **Ecuación (1.5)**

$$U = -2J\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1.5)$$

1.2. Efecto magnetocalórico

donde J es la integral de intercambio que da cuenta de la superposición en la distribución de carga de los átomos i y j .

Es entonces el signo de J lo que determina en términos de energía la configuración de magnetización espontánea más estable para un dado sistema. Cuando la integral es positiva ($J > 0$) los espines se ordenan de forma paralela formando un arreglo ferromagnético, cuando la integral es negativa ($J < 0$) el orden más estable es antiferromagnético.

En un orden AFM , los espines se encuentran ordenados en un arreglo antiparalelo, con un momento magnético neto nulo por debajo de la temperatura de Néel T_N . A diferencia de los materiales ferromagnéticos, su susceptibilidad no diverge en este punto, sino que tiende a anularse a medida que la temperatura se acerca al cero absoluto [9].

Se muestra en la **Figura (1.1)** [10] un esquema de ambos ordenamientos magnéticos discutidos en esta sección.

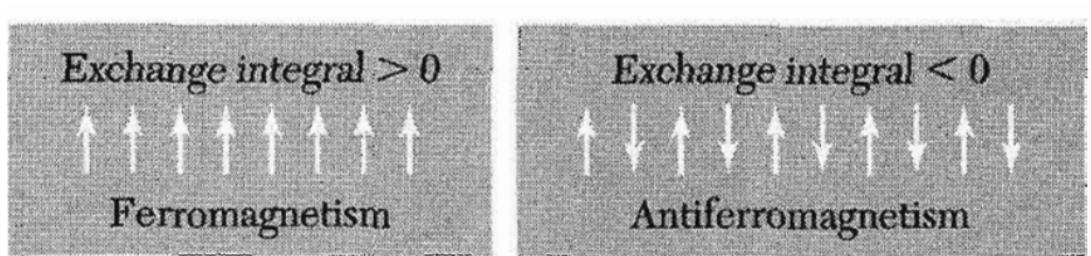


Figura 1.1: Espines ordenados en fase ferromagnética ($J > 0$) y antiferromagnética ($J < 0$).

1.2. Efecto magnetocalórico

El efecto magnetocalórico (EMC) es el fenómeno por el cual un material magnético aumenta su temperatura de forma adiabática o disminuye su entropía magnética isotérmicamente, tras la aplicación de un campo magnético externo [11].

Se atribuye comúnmente el descubrimiento del efecto a Warburg (1881) [12] en hierro, aunque resultados de Joule en su trabajo sobre “el efecto calorífico de la magneto-electricidad” (1843) [13] sugieren observaciones y el planteo previo de la idea.

El término “Magnetoclaórico” es usado por primera vez en el trabajo de Weiss y Piccard (1917) [14], quienes describen las características clave del efecto y -según el trabajo de Smith (2013) [15]- deberían ser considerados como sus descubridores oficiales. Luego fue explicado de forma independiente por Debye [16] (1926) y Giauque [17] (1927), quienes a su vez propusieron su aplicación práctica para enfriar a ultra bajas temperaturas. El segundo discute particularmente cómo el cambio de entropía que acompaña la magnetización de sustancias paramagnéticas (fenómeno explicado a continuación en esta sección) podría utilizarse para tal fin.

Cabe destacar que el EMC es intrínseco a toda clase de ordenamiento/desorden magnético en materiales, y no es exclusivo solo a aquellos paramagnéticos. Veremos incluso que el EMC es fomentado en mayor medida en materiales que presentan algún tipo de cambio de fase magnética (como por ejemplo PM-FM o PM-AFM), o sea en aquellos que exhiben magnetización espontánea.

La entropía total de un sistema cuantifica la cantidad de microestados compatibles con los vínculos del mismo, o en otras palabras la magnitud del desorden termodinámico. La entropía total de un sólido puede expresarse como la suma de entropías de distintos grados de libertad:

$$\Delta S = \Delta S_M(T, H) + \Delta S_R(T) + \Delta S_E(T) \quad (1.6)$$

donde los términos corresponden a la entropía magnética (S_M), la entropía de la red (S_R) y la entropía electrónica (S_E) respectivamente, siendo el primero el único que depende del campo magnético externo además de la temperatura. Esta entropía se ve reducida tras la aplicación de un campo magnético externo ($\Delta S_M < 0$), pero si este proceso se realiza de forma *adiabática* y *reversible*, la entropía total del sólido debe mantenerse constante:

$$\Delta S_M(T, H) = -(\Delta S_R(T) + \Delta S_E(T)) \quad ; \quad (\Delta S = 0) \quad (1.7)$$

por ende, esta compensación de la entropía mostrada arriba se logra a través del aumento de las entropías de la red y electrónica, generando así, vibraciones en la red del sólido y con ello un aumento de su temperatura.

1.2.1. Cambio adiabático de la temperatura

Una de las formas para cuantificar el EMC es a través del cambio de temperatura en procesos adiabáticos (ΔT^{ad}):

$$\Delta T^{ad}(T, H) = - \int_{H_i}^H \left(\frac{T}{C_p(T, \tilde{H})} \right)_{\tilde{H}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{\tilde{H}} d\tilde{H} \quad (1.8)$$

donde M , C_p , H_i y H son la magnetización, la capacidad calorífica a presión constante, y los campos magnéticos externos inicial y final respectivamente. La deducción del potencial termodinámico expresado en la **Ecuación (1.8)** a partir de la energía interna de un sistema magnético se halla en el **Anexo A**.

La medición directa de este potencial magnetocalórico representa un desafío técnico que escapa a los asuntos de esta tesis. Así que, alternativamente, durante este trabajo se estimó mediante mediciones indirectas del cambio de entropía magnética en procesos isotérmicos (ΔS_M^{iso}). Cantidad que está relacionada a, y también representa las características del EMC.

1.2.2. Cambio isotérmico de entropía magnética

Como se dijo en la sección anterior, el EMC es el cambio adiabático de temperatura de un sistema (ΔT^{ad}) o el cambio isotérmico -es decir, a temperatura constante- de entropía magnética (ΔS_M^{iso}) tras la aplicación de un campo magnético externo.

Durante un proceso isotérmico (el cual puede darse por ejemplo con el sistema en contacto con una fuente térmica), la única variable de la cual depende la entropía del sólido es el campo magnético externo aplicado (H). Los términos asociados a la variación en la entropía de la red (S_R) y en la entropía electrónica (S_E) desaparecen al depender solo de la temperatura y el único término de la **Ecuación(1.6)** que aporta al cambio de entropía del sólido es el de la entropía magnética (S_M). La entropía total del sólido queda entonces como en la **Ecuación (1.9)**.

$$\Delta S = \Delta S_{iso} = \Delta S_M(T_0, H) \quad ; \quad (T = T_0 = cte) \quad (1.9)$$

No es posible medir directamente esta magnitud termodinámica, pero sí puede asociarse a la variación de la magnetización del material en función de su temperatura para un dado campo magnético aplicado mediante la siguiente relación de Maxwell [18]:

$$\left(\frac{\partial S_M}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \quad (1.10)$$

La temperatura del sistema (T) y el campo magnético aplicado (H) son parámetros que pueden controlarse y la magnetización resultante en el material (M) puede medirse. Finalmente, podemos calcular el cambio de entropía del sistema integrando en campo magnético:

$$\Delta S_M(T, H) = \int_{H_i}^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{\tilde{H}} d\tilde{H} \quad (1.11)$$

Como puede verse por las ecuaciones (1.8) y (1.11), las características de interés para un material magnético están intrínsecamente ligadas a sus transiciones de fase magnéticas.

Los mayores efectos de calentamiento y enfriamiento en un material magnético se dan cerca de la temperatura de Curie (T_C). Las interacciones de tipo intercambio que llevan al sistema a un orden ferro-magnético y las agitaciones térmicas que lo llevan al desorden se encuentran balanceadas cerca de este punto. Aplicar un campo magnético de forma isotérmica a una muestra a temperaturas cercanas a T_C produce entonces un mayor incremento en la magnetización (disminución en entropía magnética) que para otras temperaturas. A temperaturas mucho mayores a T_C solo se producen respuestas paramagnéticas mientras que a temperaturas mucho menores la propia magnetización espontánea de la muestra se encuentra cerca de la saturación y no puede incrementarse más de forma significativa [19].

1.2.3. Caracterización: figuras de mérito para ΔS_M

Se caracteriza un “buen” EMC por cuán grande es el máximo cambio en entropía magnética en la temperatura deseada para un dado campo magnético aplicado. Se toma el parámetro anteriormente descrito como la primera figura de mérito (ΔS_M^{\max}) como puede verse en la curva típica de cambio de entropía magnética vs temperatura en la **Figura (1.2)** [20]. Notar que sirve como primer criterio para comparar materiales, ya que se desea un EMC más intenso con un campo magnético generado con la misma o menos energía.

1.2. Efecto magnetocalórico

A su vez, también es deseable que el EMC sea más “disperso” en temperatura, permitiendo esto que un mismo material pueda utilizarse para refrigerar en un mayor rango de temperaturas, las que funcionarían como fuente fría y caliente de un ciclo termodinámico. Esto último es representado por la segunda figura de mérito, el ancho a altura media (δT_{FWHM}) o (FWHM), también marcado en la **Figura (1.2)**.

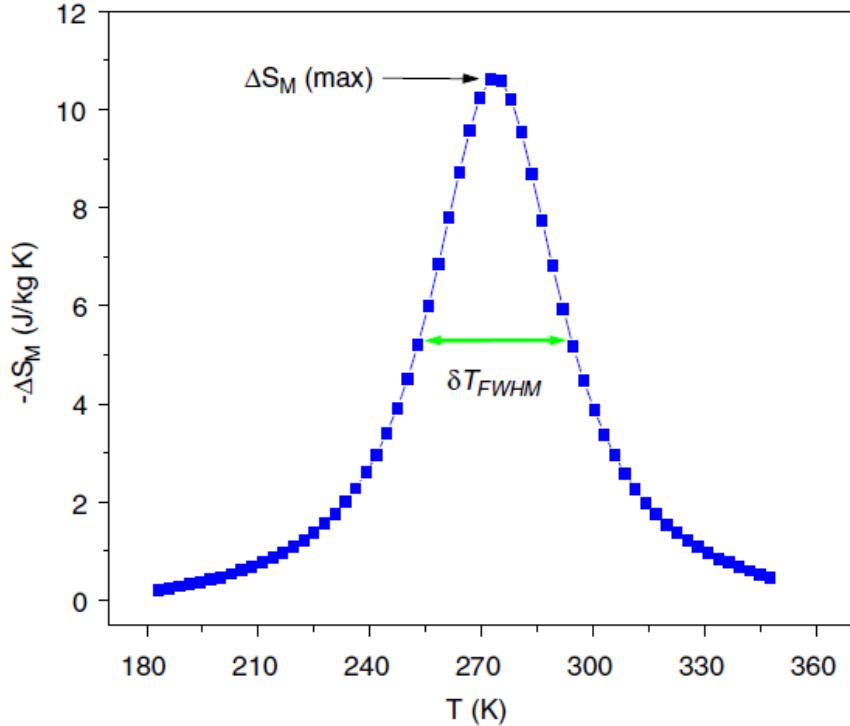


Figura 1.2: Ejemplo de figuras de mérito para la evaluación de la potencia relativa de enfriamiento (RCP), para un monocrystal de $La_{0.7}Ca_{0.25}Sr_{0.05}MnO_3$
Trabajo de Manh-Huong Phan y Seong-Cho Yu [20].

Puede calcularse una figura de mérito que condensa la información de las dos anteriores y resulta más adecuada para la comparación práctica de materiales magnetocalóricos, la Capacidad Refrigerante (RC).

$$RC = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_M dT \quad (1.12)$$

Esta última representa la cantidad de calor intercambiado entre las fuentes fría (T_1)

y caliente (T_2) en un ciclo de refrigeración ideal, estas temperaturas se eligen de forma tal de coincidir con los extremos de δT_{FWHM} .

Alternativamente, puede calcularse la Potencia Relativa de Enfriamiento (RCP) a partir de las dos primeras figuras de mérito mencionadas en esta sección. Ésta sobreestima la cantidad de calor intercambiada pero resulta mucho más sencilla de calcular:

$$RCP = \Delta S_M^{max} \times \delta T_{FWHM} \quad (1.13)$$

Estas últimas dos figuras de mérito son las más utilizadas en la literatura sobre materiales magnetocalóricos y fueron introducidas por Wood y Potter [21].

Para resumir, se desean materiales que presenten transiciones de fase magnéticas abruptas (esto es, con valores altos de $\frac{\partial M}{\partial T}|_{H,T}$) y las temperaturas donde estos materiales serán operativos dependen de sus temperaturas de Curie (T_C), las cuales es deseable que se encuentren cerca de temperatura ambiente para su aplicación en técnicas de refrigeración de forma más genérica y no tan específica como puede resultar su ya conocida utilidad a temperaturas ultra bajas $2K - 3K$.

Es importante mencionar que por más que las transiciones de primer orden cumplen con la cualidad de ser generalmente más “abruptas” (por suponer una discontinuidad en la propia función de magnetización y no solo en su derivada), el hecho de no necesariamente ser reversibles causa que su aplicación a un ciclo termodinámico sea imposible, dado que aportarían al EMC una sola vez.

1.3. Estado actual de materiales magnetocalóricos

Previo al descubrimiento del EMC Gigante en aleaciones de $Gd_5(Si_2Ge_2)$ por Percharsky en 1997 [7], ya se conocía que las tierras raras (como el escandio, el itrio y los lantánidos) eran buenos elementos candidatos para refrigeración magnética. Entre ellos, se encuentra por ejemplo el neodimio, estudiado por C.B.Zimm, P.M.Ratzmann y J.A. Barclay en su trabajo de 1990 [22], donde observaron la dependencia proporcional del ΔT^{ad} con la temperatura entre los $4K$ y $10K$, alcanzando un valor máximo de $2.5K$ para un aumento de campo de $70kOe$ a $10K$. Esto último lo vuelve aplicable a la refrigeración magnética, pero solo a bajas temperaturas.

Trabajos similares durante el periodo de 1976-1999 en elementos puros indican que para tierras raras livianas la interacción cristal-campo magnético es más significativa que la interacción de intercambio. Lo contrario ocurre para las tierras raras pesadas.

1.4. Manganitas

Muchos de estos elementos presentan propiedades por debajo de las deseables para sus EMCs, aún así, los resultados obtenidos resultan valiosos para futuras investigaciones [23].

Por otro lado, el gadolinio resulta ser uno de los más idóneos debido a su temperatura de Curie de 293 K [24], permitiendo así que el efecto magnetocalórico en este material se de entre temperaturas cercanas a temperatura ambiente, y con esto se abre la posibilidad de una mayor implementación de la refrigeración magnética en ámbitos más comunes y mundialmente utilizados como lo son el industrial/comercial y el doméstico. En su trabajo de 1976 [19], Brown analiza ciclos termodinámicos aplicables a bombas térmicas (refrigeración) y motores térmicos en gadolinio. Midiendo el EMC a temperatura ambiente, obtuvo un cambio de temperatura de 14 K para un campo magnético de 70 kOe . Lamentablemente, el alto costo de este material limita su uso como refrigerante magnético.

Al principio de este capítulo se mencionó que durante las últimas tres décadas ha aumentado el interés en el estudio y desarrollo de nuevos materiales que presentan el EMC a temperaturas cercanas a temperatura ambiente. A continuación se presentan algunos resultados relevantes de años recientes, ya sea porque exhiben una buena cuantificación del EMC o porque muestran la variedad de materiales investigados e inventados con el fin de ampliar el conocimiento en materia del efecto magnetocalórico y su relación con las características magnéticas, morfológicas y estructurales de éstos.

1.4. Manganitas

Las manganitas son óxidos de manganeso de valencia mixta. Su fórmula general es $(R_{1-x}A_x)MnO_3$, siendo R una tierra rara y A un metal alcalino-térreo. Pueden pensarse como una solución sólida de los compuestos $RMnO_3$ y $AMnO_3$ donde x representa la proporción del último compuesto en la mezcla.

Este tipo de material posee una gran diversidad de fases eléctricas, magnéticas y estructurales, las cuales se encuentran fuertemente acopladas entre sí, haciendo de las manganitas compuestos realmente complejos. Es este mismo motivo el cual las vuelve idóneas para la fabricación de sistemas con distintas propiedades magnéticas, ya que cambios en su estequimetría se traducen en cambios en estas propiedades.

La estructura cristalina de estos materiales es de tipo perovskita ABX_3 , como se muestra en la **Figura (1.3)**.

Los átomos de manganeso ocupan el sitio B formando una red cúbica, cada uno se encuentra rodeado de un octaedro de oxígenos que ocupan el sitio X y la tierra rara ocupa el sitio A en el centro del cubo.

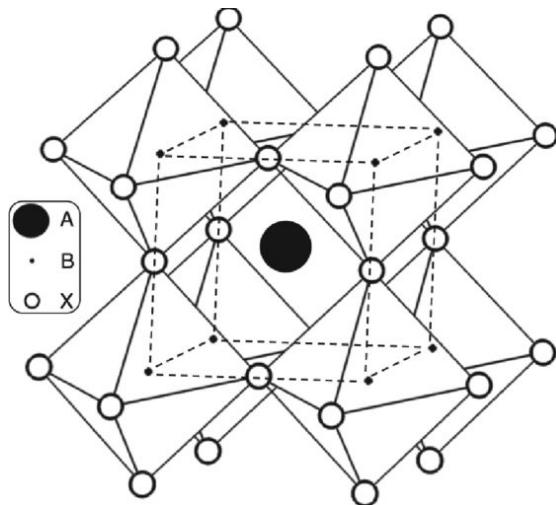


Figura 1.3: Estructura de una perovskita ideal. En el caso de las manganitas los átomos de manganeso conforman la red cúbica ocupando el sitio B , rodeados por octaedros formados por átomos de oxígeno en el sitio X y alojando en el centro del cubo el átomo del elemento lantánido/tierra rara o alcalino-térreo en el sitio A .

Los iones de manganeso en la estructura poseen distintas valencias. Estas quedan determinadas por la electronegatividad de los oxígenos y por el elemento de dopaje presentes en cada celda. Los elementos de dopaje en las muestras de este trabajo son lantano (La), prasodimio (Pr), estroncio (Sr) y calcio (Ca). Los primeros dos (lantánidos) son acompañados por un ion Mn^{3+} en cada celda que ocupan, mientras que los últimos dos (metales alcalino-térreos) acompañan a los iones de Mn^{4+} .

1.4.1. Campo cristalino y distorsión de Jahn-Teller

El efecto Jahn-Teller ocurre en sistemas que poseen niveles de energía degenerados que no se encuentran uniformemente poblados. El sistema sufrirá una deformación espacial, rompiendo simetrías para separar estos niveles, y así reducir su energía.

Siendo las manganitas sistemas de valencia mixta, se pueden encontrar en ellas iones que poseen configuraciones electrónicas con las características para que se dé esta deformación en el sistema. La configuración electrónica del manganeso llena hasta los orbitales $3d^5$ y $4s^2$.

Los iones de manganeso presentes en las manganitas utilizadas en este trabajo poseen valencias $3+$ y $4+$, por lo tanto el nivel $4s$ queda vacío y el $3d$ queda parcialmente poblado. Es de interés para este trabajo las propiedades de los electrones desapareados de la última capa poblada de los iones de manganeso. Son estos los que definen las distintas fases magnéticas presentes en estos sistemas.

La teoría de campo cristalino, desarrollada por H. Bethe y J. H. van Vleck [25] (1932), permite explicar propiedades magnéticas de estructuras con iones de elementos de transición en su centro.

Debido a la influencia del campo cristalino del octaedro de oxígenos, los cinco orbitales $3d$ de los iones de manganeso se orientan como se muestra en la **Figura (1.4)**.

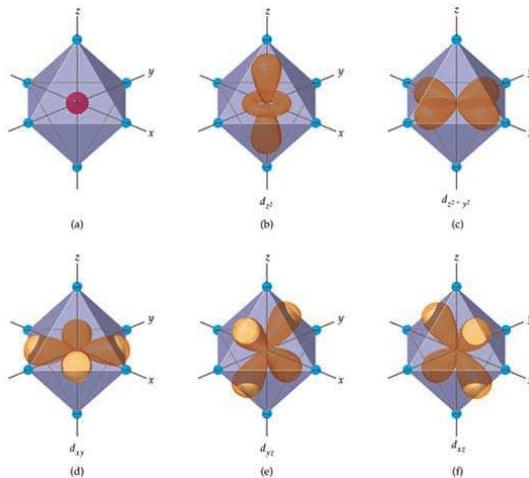


Figura 1.4: Orbitales d de un ion en el centro de una configuración de octaedros de cargas negativas. (a): Ion ubicado en el centro del arreglo octaédrico, (b)-(f): orientación de los orbitales d en el octaedro. (b) y (c) Apuntando hacia las cargas, (d)-(f) orientados entre cargas [26].

Esta distribución divide a los orbitales d en dos grupos en términos de energía, rompiendo así su degeneración de ion libre como se muestra en la **Figura (1.5)**.

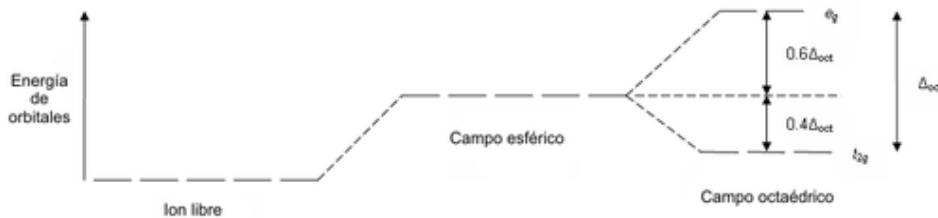


Figura 1.5: Separación del nivel degenerado de los orbitales d debido al campo octaédrico. Los orbitales se separan en dos grupos (e_g y t_{2g}) con una diferencia de energía Δ_{oct} .

Los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ forman el grupo de mayor energía e_g debido a la mayor repulsión que experimentan de las cargas a las que apuntan.

El resto de orbitales (d_{xy} , d_{xz} y d_{yz}) forman el grupo más estabilizado t_{2g} , que presenta una energía menor al apuntar los orbitales entre las cargas y no directamente a ellas [27].

El ion Mn^{3+} posee cuatro electrones en sus orbitales d , por las reglas de Hund estos ocupan los niveles de menor energía sumando la mayor proyección de espín posible. Tres electrones con la misma proyección de espín ocupan los niveles degenerados del grupo t_{2g} y el restante se encuentra en uno de los estados degenerados del grupo e_g de mayor energía.

Se dan entonces las condiciones para el efecto Jahn-Teller. Con el nivel e_g parcialmente poblado, el sistema sufre una elongación en uno de sus ejes de simetría. Uno de los orbitales se aleja de las cargas del octaedro bajando su energía, como se muestra en la **Figura (1.6)**.

La energía del otro orbital del grupo e_g aumenta, pero como solo hay un electrón en ese nivel, éste ocupa el de energía más baja, reduciendo así la energía total del sistema.

Los iones de Mn^{4+} , al poseer tres electrones en su última capa, ocupan solo los orbitales menos energéticos en una configuración $t_{2g}^{3\uparrow}$. La degeneración de este nivel no se rompe ya que eso implicaría un aumento de la energía. Entonces, los orbitales de estos iones no se ven deformados.

1.4. Manganitas

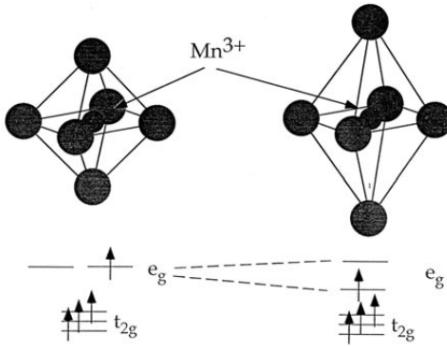


Figura 1.6: Separación de niveles de energía con estados degenerados para los electrones de iones Mn^{3+} en el sitio B de la red. La rotura de simetría por medio de la deformación del octaedro de oxígenos es el mecanismo por el cual se divide el nivel de energía e_g .

Los octaedros que alojan iones Mn^{3+} se deforman en ejes complementarios a los de sus vecinos. Es decir, si uno se estira en una dirección, sus vecinos lo harán en direcciones perpendiculares a esa. Se muestra un ejemplo para el compuesto $LaMnO_3$ en la **Figura (1.7)** [28].

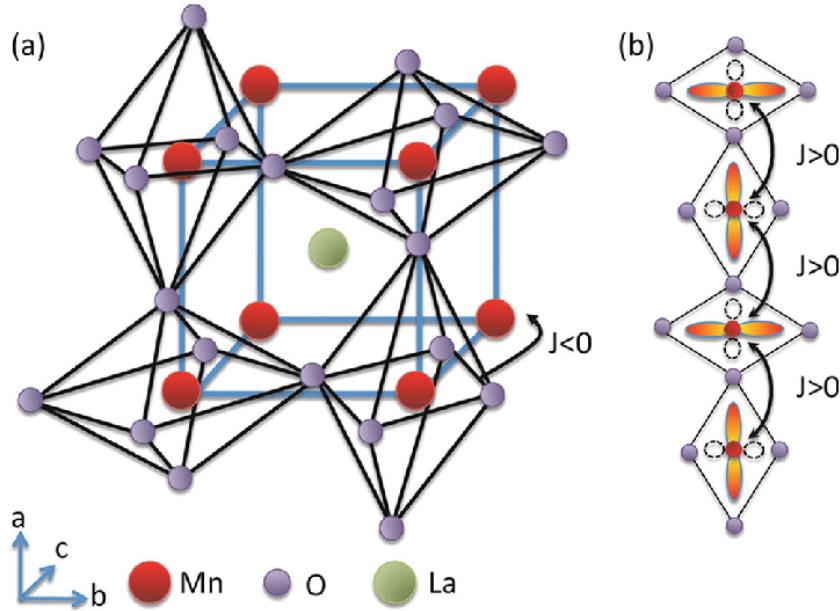


Figura 1.7: Distorsión de Jahn-Teller para el compuesto $LaMnO_3$. Debido a la valencia del ion Mn^{3+} y la configuración octaédrica de sus ligandos (los oxígenos), se generan las elongaciones. (b) Orbitales del grupo e_g elongados y ocupados por el electrón.

La deformación de Jahn-Teller, junto con los distintos tamaños de los iones en los sitios *A* de la red, provocan que la geometría de las manganitas sea la de varias perovskitas irregulares en una configuración policristalina.

1.4.2. Interacción de doble intercambio

Uno de los mecanismos que permite entender las propiedades magnéticas de las manganitas es la interacción de “doble intercambio”, formulada por Zener en 1951 [29]. Este mecanismo implica el transporte indirecto del electrón más débilmente ligado, de un ion de manganeso a otro a través de un oxígeno.

Debido a la valencia mixta de las manganitas, se encuentran en ellas enlaces del estilo $Mn^{4+} - O - Mn^{3+}$. Zener plantea que el electrón del nivel e_g se encuentra deslocalizado entre los dos iones, ya que el mismo enlace en orden opuesto ($Mn^{3+} - O - Mn^{4+}$) resulta una configuración degenerada del anterior. Así, no puede ser identificada la valencia de los iones de *Mn* en este tipo de enlace, y el electrón deslocalizado puede dar lugar a transporte eléctrico.

Respetando las reglas de Hund, el electrón asociado a la valencia 3+ debe tener su espín paralelo a los del grupo de orbitales t_{2g} . Zener postula que el electrón no cambia su orientación de espín al pasar de un ion a otro, entonces este tipo de enlace solo puede existir con los manganesos en configuración ferromagnética.

La validez de este modelo revela no solo el fuerte acoplamiento entre las propiedades eléctricas y magnéticas de las manganitas, sino que también puede generalizarse asociando los estados con cargas deslocalizadas a estructuras magnéticas de tipo *FM*. A su vez, un estado *FM* suele tener conducción eléctrica metálica.

1.4.3. Interacción de súper intercambio y orden de carga *OC*

La interacción de súper intercambio fue propuesta por Kramers en 1934 [30] para explicar el acoplamiento magnético entre átomos o iones cuyos orbitales no se superponen directamente. Esta interacción se da mediante el intercambio de electrones a través de un anión diamagnético y puede entenderse a partir de los efectos combinados de la repulsión coulombiana de los orbitales y del principio de exclusión de Pauli para los espines.

En la **Figura (1.8)** se representa la unión entre dos iones Mn^{2+} con un O^{2-} en el medio.

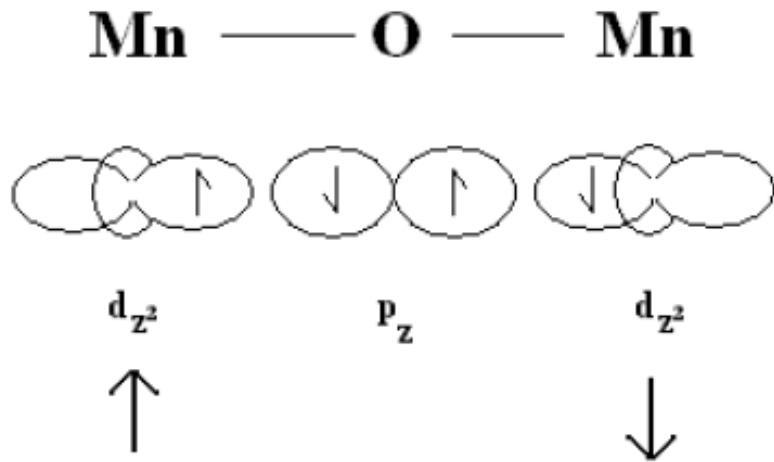


Figura 1.8: Esquema de súper intercambio entre dos Mn^{3+} y un O^{2-} en el medio. Resultando en una configuración antiferromagnética.

El solapamiento de los orbitales d de los manganesos y los orbitales p del oxígeno llevan a una configuración AFM de los primeros. En el sitio ocupado por el oxígeno hay dos espines (uno *up* y uno *down*). Uno de los electrones p pasa a uno de los iones de manganeso, el restante al quedar desapareado entra en intercambio *directo* con el otro manganeso.

En general, en enlaces entre iones con orbitales semi ocupados (como los iones Mn^{2+} , Mn^{3+} y Mn^{4+}), a través de un ion no magnético (O^{2-}) la interacción de súper intercambio será fuertemente AFM .

El último fenómeno que compite para definir las propiedades eléctricas y magnéticas de las manganitas es el de *orden de carga* (*CO*). Se trata de una fase que se da en materiales fuertemente correlacionados, como lo son los óxidos de metales de transición, en particular las manganitas.

La fase *CO* se caracteriza por la localización de los electrones en distintos sitios del sólido. Esto genera un orden de iones de distinta carga en sitios específicos de la red, lo cual vuelve a esta fase un aislante eléctrico.

Para el caso de las manganitas, los electrones se localizan en los orbitales e_g generando una red periódica de iones Mn^{3+} y Mn^{4+} . Este fenómeno está relacionado con el efecto Jahn-Teller y con la presencia de distintos iones en los sitios A de la perovskita. Para iones de dopaje con radio medio $\langle r_A \rangle$ grande predomina la fase ferromagnética metálica FMM y para valores de $\langle r_A \rangle$ más pequeños empieza a dominar el orden AFM . El sistema puede estabilizarse más al conformarse a una fase CO , la cual puede seguir a su vez en orden AFM . Para valores menores de $\langle r_A \rangle$ domina el efecto Jahn-Teller y el ordenamiento de las cargas puede darse a temperaturas mayores que el orden antiferromagnético.

Específicamente para el ion Mn^{3+} , el efecto Jahn-Teller genera un orden de los orbitales a través de las distorsiones de la red, y la fase CO favorece la ocupación de los orbitales e_g .

1.4.4. Separación de fases PS

El fenómeno de separación de fases (PS) se caracteriza por la competencia entre estados fundamentas ferromagnéticos y de orden de carga. Esto fue observado para muchos tipos de manganitas, desafiando la noción previa de que su estado fundamental de magnetización debía ser homogéneo.

A través de mediciones magnéticas para manganitas $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x \approx 0.5$) [31], se observó una transición de una fase con preponderancia de interacción de doble intercambio a la presencia de PS . También se pudo determinar que las energías de los órdenes FM y AFM son muy similares, lo cual explica que el material pueda hallarse en un estado de separación de fases.

Se ha encontrado PS en distintos compuestos, el anteriormente mencionado $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ [32], la $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ [33] y en la $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ [34].

La fuerte similitud en energía de los distintos estados que coexisten en la PS da lugar a que pequeñas perturbaciones locales influyan en el estado de distintas regiones del material. Esto último introduce un factor temporal a las propiedades asociadas al PS donde uno de los ordenamientos puede ser un estado metaestable que evolucione al otro al relajarse el sistema.

Capítulo 2

Desarrollo experimental

Se describen los equipos y métodos utilizados para la medición del momento magnético. Se listan las muestras que conforman la base de este trabajo y se detallan propiedades relevantes como su masa y su composición química, y se muestran imágenes de microscopía electrónica de las mismas como un estudio preliminar de su morfología.

2.1. Magnetómetro de muestra vibrante

El Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM), es uno de los módulos que conforman el *Physical Property Measurement System - Versalab* (PPMS) de *Quantum Design* [35], y es el utilizado para realizar todas las mediciones relacionadas a la magnetización de las muestras que componen este trabajo.

Este equipo cuenta con una cámara de vacío, un crióstato de 4He , y un electroimán incorporados que permiten crear las condiciones deseadas tanto para mediciones de magnetización de la muestra en función del campo magnético externo aplicado ($M(H)$), como de magnetización en función de la temperatura de la muestra ($M(T)$). Los rangos en los que el PPMS opera permiten llevar la presión de la cámara hasta 10^{-4} Torr, la temperatura de la muestra desde 50 K hasta 400 K y aplicar campos magnéticos con intensidades de hasta 30 kOe [35].

El VSM cuenta con métodos y herramientas para el montaje de distintos tipos de muestras, como películas delgadas (con alineación paralela o perpendicular al campo del imán), monocrstales y polvos. Entre sus sistemas de montaje se encuentran una barra de cuarzo y un canal de latón con acabado de capa de oro endurecido por cobalto (fotos

2.1. Magnetómetro de muestra vibrante

en la **Figura (2.1)**), en los cuales pueden alojarse o adherirse las muestras por distintos medios como cápsulas, pegamentos y cinta *Kapton* o *Teflon*.

De los ejemplos (que no son exhaustivos) previamente mencionados, es de interés para este trabajo el canal de latón, éste se utiliza para alojar una cápsula de polipropileno que contiene y comprime la muestra en polvo.

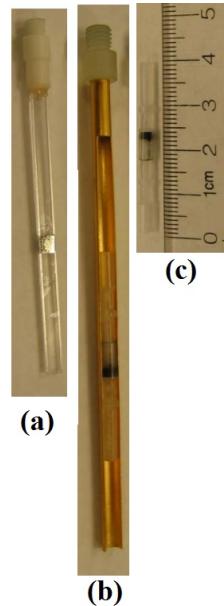


Figura 2.1: Fotografías de las herramientas de montaje de muestras del VSM [35]. a) barra de cuarzo con una película delgada adherida con pegamento, b) muestra de polvo en cápsula de polipropileno asegurada a presión dentro del canal de latón, c) dimensiones de la cápsula de propileno.

El canal con la muestra alojada se acopla a uno de los extremos de una barra de fibra de carbono. Cuando se introduce la barra con el canal y la muestra dentro de la cámara del PPMS se asegura el otro extremo de la barra a la parte superior del módulo VSM mediante un anillo de bloqueo magnético. En la **Figura (2.2)** se muestra un esquema de este paso del proceso de introducción y alineación de la muestra con las bobinas de medición.

El principio de operación del VSM se basa en la ley de *Lens-Faraday*. En presencia de un campo magnético externo generado por el imán antes mencionado, se hace vibrar la muestra mediante un motor *linear transport (4096-400)*, ilustrado en la **Figura (2.3)**, ubicado en el cabezal de este módulo (la parte superior mencionada más arriba). Al encontrarse en movimiento el material magnetizado, la variación del flujo magnético provocada induce una fuerza electromotriz en las bobinas de detección.

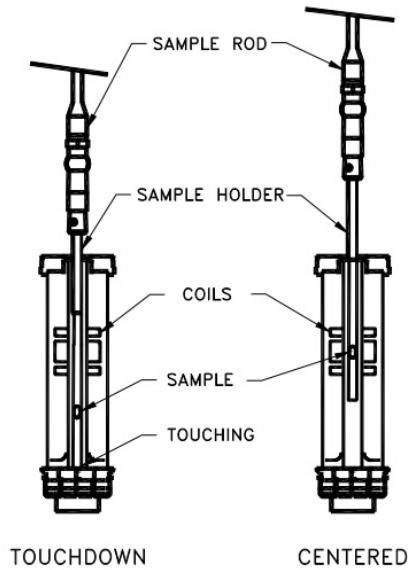


Figura 2.2: Esquema de la alineación de la muestra para su medición, montada en el canal de latón (o la barra de cuarzo) acoplada a la vara de fibra de carbono que permite su introducción a la cámara del PPMS y su acoplamiento con el motor del módulo VSM.

La señal producida en las bobinas (la *fem*) resulta proporcional al momento magnético de la muestra, y el sistema cuenta con una resolución de momento magnético de hasta 10^{-6} emu [35].

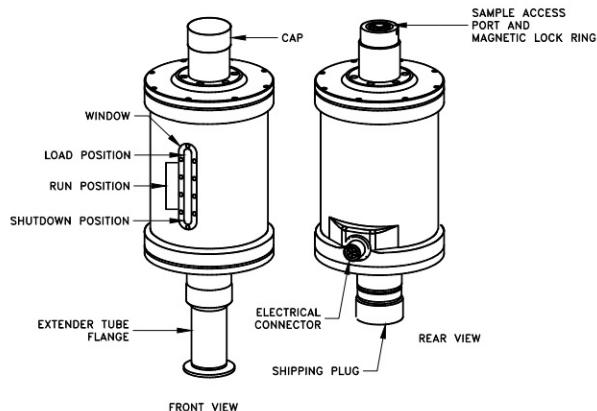


Figura 2.3: Motor linear transport (4096-400), se muestran también en la figura el acceso para la muestra en la parte superior donde luego se cierra con la tapa a la hora de hacer vacío y realizar mediciones.

2.2. Curvas de magnetización y cálculo de $\Delta S_M(T)$

Para el estudio del EMC es necesaria la medición de distintas curvas de magnetización. Se requieren principalmente mediciones de la magnetización en función del campo magnético externo aplicado para distintas temperaturas constantes ($M_T(H)$), ya que estas son las que se utilizan para el cálculo de la diferencia de entropía magnética ΔS_M necesaria para caracterizar el efecto, como fue mostrado en la **Ecuación (1.11)**.

A su vez, resulta importante la caracterización magnética completa de las muestras de interés. Como se expresó anteriormente, el EMC es fuertemente dependiente de los cambios de fase magnética, por lo cuál también se tomaron mediciones de la magnetización en función de la temperatura ($M_H(T)$) de cada muestra utilizada, las cuales permiten el análisis de esta última característica.

El procedimiento comienza con la muestra en vacío y a una temperatura de 390 K , luego se le aplica la intensidad de campo magnético deseada que permanecerá fija durante toda la medición, y finalmente se reduce la temperatura de forma lineal, dejando termalizar la muestra por unos minutos en cada temperatura, hasta llegar a 50 K . Luego se lleva la muestra de nuevo a altas temperaturas (400 K) y se apaga el campo magnético aplicado de forma oscilante (es decir, invirtiendo su sentido varias veces antes de reducirse a cero), para eliminar toda magnetización de la muestra. Seleccionando otra intensidad de campo magnético aplicado se repite el proceso para obtener así múltiples curvas de $M_H(T)$.

En el caso de las $M_T(H)$, se lleva a la muestra en vacío hasta la temperatura deseada con el campo magnético apagado y se la deja termalizar por unos minutos. Se va incrementando gradualmente la intensidad de campo magnético aplicado, midiendo el momento magnético de la muestra con un tiempo de integración de 5 segundos por cada valor de campo magnético. Cuando se alcanza el valor máximo (30 kOe) la medición prosigue con la disminución y la siguiente aplicación de campo magnético en sentido opuesto. Esta “subida y bajado” de campo magnético se repite tres veces en total, con una de las repeticiones siendo en sentido opuesto a las otras dos. Así se obtienen las mediciones de la primera magnetización y el *ciclo de histéresis* de una muestra magnética.

Estas mediciones pueden dividirse en seis partes o “ramas”, de las cuales se muestra un esquema en la **Figura (2.4)** [36].

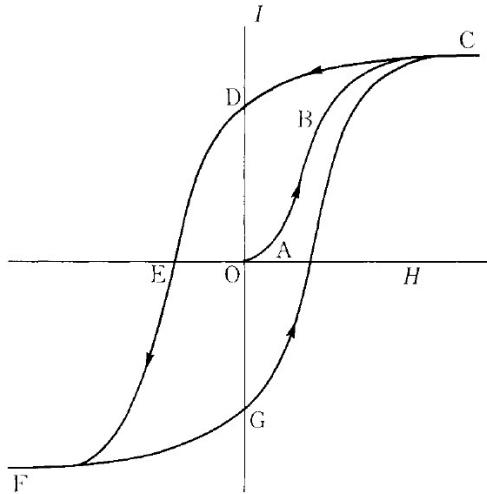


Figura 2.4: Curva de magnetización I en función de campo magnético H que representa el ciclo de histéresis de una muestra ferromagnética [36]. $\bar{O}C$: rama virgen, $\bar{C}D$ rama 2, $\bar{D}F$ rama 3, $\bar{F}G$ rama 4, $\bar{G}C$ rama 5 y $\bar{C}D^*$ rama 6.

El fenómeno de histéresis como tal se caracteriza por la tendencia de un dado sistema a *mantener una cierta propiedad* incluso luego de que *el estímulo causante de esta se haya reducido*.

En el caso de este trabajo, la propiedad de interés es la magnetización M de las muestras de polvos de manganitas, que tiende a mantenerse (por magnetización espontánea) incluso tras la anulación del campo magnético externo que la generaba en un principio alineando los dominios ferromagnéticos.

Los distintos tramos de la curva mostrada en la **Figura (2.4)** se condicen con las etapas de la medición de la magnetización de una muestra descritas anteriormente.

El segmento $\bar{O}C$ representa la *primera magnetización*, la “**rama 1**” o “**rama virgen**” de la muestra, que comienza totalmente desmagnetizada hasta llegar a su valor de saturación M_S en el punto C bajo la aplicación de un campo magnético máximo, valores mayores de H no aumentan la magnetización de la muestra pasado este punto.

Luego, el segmento $\bar{C}D$ “**rama 2**” muestra la disminución de la magnetización de la muestra cuando se disminuye el campo magnético externo, la cual no se anula por

2.2. Curvas de magnetización y cálculo de $\Delta S_M(T)$

completo al llegar al punto D (donde el campo magnético externo se anula), sino que toma un valor $M_R \neq 0$ llamado “*Magnetización Remanente*”.

\bar{DF} “**rama 3**” muestra la progresiva disminución de la magnetización al aplicar campo magnético en la dirección contraria a esta, es en el punto E donde la muestra se desmagnetiza por completo para un valor de campo magnético H_C llamado “*Campo Coercitivo*”, y en el punto F alcanza nuevamente su saturación pero en valores negativos $-M_S$.

\bar{FG} “**rama 4**” corresponde a la magnetización de la muestra pasando de $-M_S$ a $-M_R$ al reducir el campo magnético hasta cero, es equivalente a la **rama 2**.

\bar{GC} “**rama 5**” corresponde a la magnetización de la muestra en valores positivos de campo magnético, anulando primero la magnetización remanente y llegando de nuevo hasta su valor de saturación en el punto C , es equivalente a la **rama 3**.

El ciclo de histéresis magnética se puede definir utilizando las ramas 2, 3, 4 y 5, representando así el efecto sobre el material que tiene el aumento y la disminución de el campo magnético al cual se lo somete, para valores positivos (ramas 5 y 2) y para valores negativos (ramas 3 y 4) de la intensidad del campo magnético, es decir aplicado sobre una misma dirección pero en sentidos opuestos.

Para todos los ciclos de histéresis obtenidos de la medición de $M(H)$ para todas las muestras utilizadas, se trabajó bajo la hipótesis de simetría entre las ramas, donde un cambio en el signo del campo magnético H solo supone un cambio en el signo de la magnetización M , permitiendo que todo el ciclo pueda ser representado por la rama 5 (para el aumento de campo magnético) y la rama 2 (para la disminución).

Esta hipótesis se sostiene bajo la suposición de que ninguna de las muestras utilizadas presenta algún “eje de magnetización” privilegiado, lo cual resulta razonable por la geometría de las mismas. Luego se observó experimentalmente esta simetría de las $M(H)$.

Al conformarse todas las muestras por polvos policristalinos de manganitas, incluso en el caso donde los cristales que forman los granos posean alguna dirección privilegiada para magnetizarse, se espera que su distribución azarosa dentro de los granos -y entre granos- anule cualquier anisotropía en la magnetización de todo el polvo.

Aplicaciones de campo magnético siguientes a la rama 5 producen el mismo efecto sobre el material que las ramas anteriores de forma cíclica. Es de estas cuatro ramas también de las cuales se extraen los distintos valores de interés de un ciclo de histéresis magnética, como M_S , M_R y H_C . La forma general de la figura encerrada por la curva $M(H)$ puede brindar una primera intuición sobre las características magnéticas del material sobre el cual está medida. Cuanto más se extienda esta figura verticalmente, mayor será su magnetización remanente, lo cual indica que el material es propenso (a una dada temperatura) a conservar su magnetización en ausencia de campo magnético externo, es decir, es un material magnéticamente “duro”.

Se midieron durante este trabajo también los valores de $M(H)$ para la **rama virgen** que aporta información sobre la primera magnetización de la muestra, y la **rama 6**, análoga a la **rama 2** pero que se diferencia al ser la continuación de una rama que ya forma parte del ciclo y no de la primera magnetización (rama virgen).

Todo este proceso se repite para diferentes temperaturas dentro del rango utilizado para las mediciones de $M_H(T)$, asegurándose de incluir temperaturas correspondientes a todas las distintas fases magnéticas observadas en las $M_H(T)$ y temperaturas cercanas a donde ocurren los cambios de una fase a otra. Las mediciones por cada temperatura elegida se realizan secuencialmente, sin romper vacío entre una y otra, y en un orden al azar para evitar enmascarar algún efecto observado y relacionarlo erróneamente con la temperatura.

Finalmente, se calcula $\Delta S_M(T)$ en la práctica a partir de la **Ecuación (1.11)**. Primero se aproxima numéricamente la derivada $\frac{\partial M}{\partial T}|_H$ a partir de pares de curvas $M_T(H)$, esto es, derivando *entre curvas* a distintas temperaturas T .

Como el siguiente paso requiere integrar -también numéricamente- en campo magnético H , se reordenan los valores de las distintas derivadas para que su dominio sea H en lugar de T . Esto último es simplemente análogo al cálculo de las derivada entre curvas de $M(H)$ y se logra transponiendo todas las curvas antes de operar. Se integra en campo magnético *entre* las distintas derivadas $\frac{\partial M}{\partial T}|_H$ para una misma temperatura, obteniendo así valores de $\Delta S_M(H)$ para cada T .

Reordenando nuevamente se llega a la entropía deseada como función de la temperatura para cada campo magnético aplicado, $\Delta S_M(T)$ por cada H .

2.3. Muestras utilizadas y caracterización morfológica

Entonces, cada punto de diferencia de entropía magnética corresponde a integrar desde 0 Oe hasta el valor de H , los puntos de todas las derivadas $\frac{\partial M}{\partial T}|_H$ dentro de ese rango de campo magnético, para una dada temperatura en particular.

En la **Figura (2.5)** se muestra un esquema del cálculo de la derivada a partir de dos curvas de $M(H)$ con una diferencia de 10 K y el posterior cálculo de la integral para obtener $\Delta S_M(H)$ [37]).

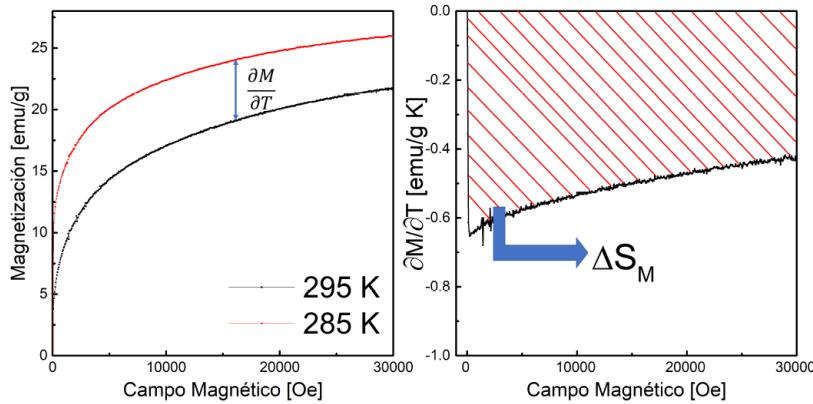


Figura 2.5: Cálculo de la variación de entropía magnética para dos curvas de magnetización a 285 K y 295 K . A la izquierda se muestran las $M(H)$ con las que se calcula la derivada numérica $\frac{\partial M}{\partial T}|_H$. A la derecha se muestra la curva obtenida $\frac{\partial M}{\partial T}|_H$ en función de H . El área rayada es $\Delta S_M(H)$ obtenida integrando desde $H = 0$ hasta un H .

2.3. Muestras utilizadas y caracterización morfológica

Es de interés para este trabajo estudiar la capacidad de obtener distintas propiedades magnéticas cambiando el tipo de dopaje de las manganitas. Como se ha mencionado anteriormente, las propiedades de las fases magnéticas que éstas pueden presentar, resultan muy sensibles a distintos parámetros de síntesis de estos compuestos. Un ejemplo claro de esto último es el tipo de precursor utilizado para su sintetización [38]. Dos muestras de polvo en bulk, listadas en la **Tabla(2.1)** conforman la base de este trabajo, diferenciadas por los elementos utilizados para doparlas, parámetro de síntesis que influye en las fases magnéticas presentes. Ambas consisten de polvo extraído de una porción de compuesto mayor, pesado en una balanza de precisión y colocado dentro de las cápsulas necesarias para sus subsecuentes mediciones de magnetización con el dispositivo “Versalab” de *Quantum Design* descrito en el **Capítulo (2)**.

Composición química	masa [mg]	nombre
$La_{0.75} Sr_{0.25} MnO_3$	21.5 ± 0.1	LSMO
$La_{0.305} Pr_{0.32} Ca_{0.375} MnO_3$	5.2 ± 0.1	LPCM

Tabla 2.1: Muestras utilizadas y sus masas.

Los subíndices racionales de la fórmula química se refieren a la proporción relativa en la que se encuentra cada molécula con su dopaje particular en todo el compuesto. En la primera manganita listada esto significa que la muestra se compone en un 25% de óxido de manganeso dopado con estroncio, y el resto, de la misma molécula dopada en su lugar con lantano. De ahora en adelante se referirá a las muestras por sus nombres indicados en la **Tabla (2.1)**.

Se tomaron imágenes de microscopía electrónica, expuestas en la **Figura (2.6)** para las dos muestras anteriormente descritas. En ambos casos puede observarse el carácter policristalino de estos polvos. Se observan cúmulos de granos como los cuerpos claros sobre el fondo oscuro sin ningún ordenamiento global aparente.

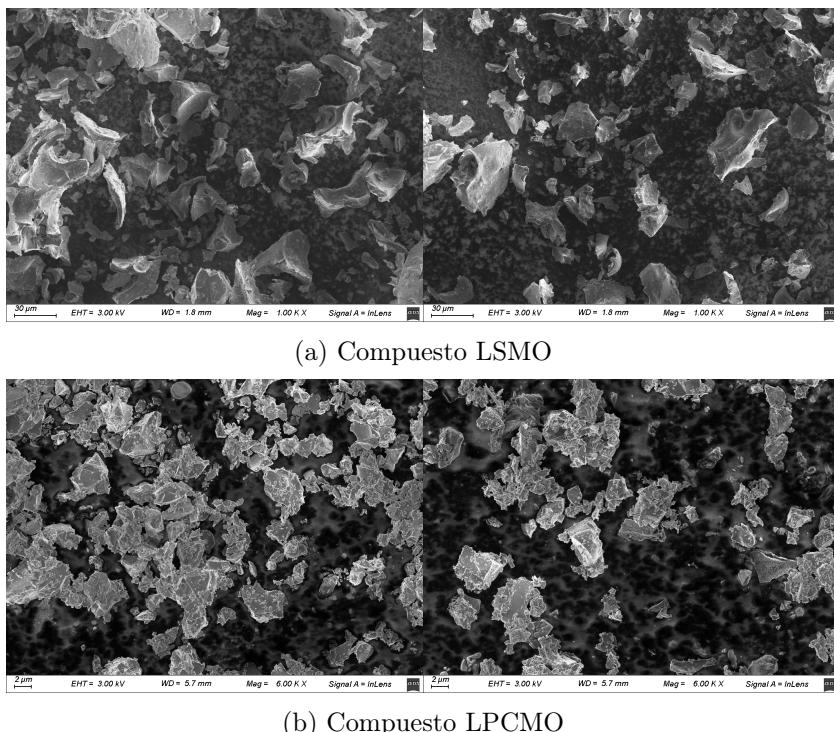


Figura 2.6: Imágenes de microscopía electrónica de los polvos utilizados.

Capítulo 3

Efecto magnetocalórico en muestras cerámicas

En este capítulo se realiza la caracterización experimental completa del EMC para las dos manganitas que componen la base de este trabajo, $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ (LSMO) y $La_{0.305}Pr_{0.32}Ca_{0.375}MnO_3$ (LPCMO). Se estudian y describen primero sus propiedades magnéticas, midiendo la magnetización de muestras en polvo de estos dos compuestos tanto en función de temperatura T (para campos magnéticos externos H constantes) como en función de campo magnético externo (para temperaturas constantes). Luego se calcula la diferencia de entropía magnética ΔS_M en función de la temperatura para distintas variaciones de campo magnético aplicado, utilizando las mediciones de $M_T(H)$, para la descripción y caracterización del efecto magnetocalórico que presentan.

Ambas muestras utilizadas pertenecen a la familia de la manganitas, óxidos de manganeso dopados con tierras raras y/o elementos alcalinos. Se las utiliza en forma de polvos, cuyos granos son policristales formados por estructuras de tipo perovskita (ABX_3) con parámetros de red irregulares a lo largo de toda la muestra. El manganeso y el oxígeno ocupan los sitios B y X respectivamente, mientras que los elementos utilizados para sus dopajes (estroncio, lantano, prasodimio y calcio) ocupan el sitio A . Son estos últimos los cuales generan la irregularidad de las perovskitas en toda la muestra.

Es decir, esta estructura se encuentra deformada irregularmente según la proporción de iones en el sitio A , al tratarse de elementos distintos generan estiramientos y contracciones distintas en las distancias entre átomos.

3.1. $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ (LSMO)

En la **Sección (1.4)** se encuentra una discusión más extensa sobre el acoplamiento de las propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas de estos materiales. Se muestra un esquema ideal de la perovskita en la **Figura (1.3)**, y se explica en mayor detalle el fenómeno de las distorsiones en la red y su relación con el acoplamiento antes mencionado.

3.1. $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ (LSMO)

Esta muestra se trata de un polvo, donde cada grano posee una estructura policristalina formada por perovskitas irregulares con dos dopajes distintos en su sitio *A*. Los subíndices fraccionarios de la fórmula indican la proporción de cada ion en los sitios *A* del compuesto, entonces el 25% se encuentra ocupado por estroncio (metal alcalino téreo) y el 75% restante por lantano (tierra rara de transición interna).

3.1.1. Caracterización magnética

Para todas las mediciones se utilizó el VSM descrito en el **Capítulo (2)**, se realizaron a presiones menores a 4 Torr . Se midió para la LSMO la intensidad de su momento magnético (m) en función de la temperatura para campos magnéticos externos constantes. Al ser el momento magnético una propiedad extensiva de los sistemas, se normalizaron las mediciones por la masa de la muestra ($21.5 \pm 0.1\text{ mg}$) para obtener la magnetización ($M_H(T)$), magnitud que sí podrá ser comparada entre muestras diferentes independientemente de su masa. Se muestra en la **Figura (3.1)** la magnetización en función de la temperatura para este material bajo la aplicación de tres intensidades de campo magnético distintas, junto con sus correspondientes derivadas en función de la temperatura en el recuadro de la figura.

Se observa que al enfriar la muestra, esta se magnetiza de forma abrupta y espontánea para temperaturas menores a 350 K , en otras palabras, la muestra LSMO es magnética por encima de temperatura ambiente (293 K). Más aún, pasa de encontrarse en fase paramagnética a ferromagnética.

Para las mediciones de la magnetización, tomadas bajo la aplicación de un campo magnético externo de 1.5 kOe (curva roja en la **Figura (3.1)**) se registra la temperatura de Curie $T_C = (344 \pm 1)\text{ K}$. Al seguir bajando la temperatura, la magnetización de la muestra incrementa de forma cada vez menos intensa hasta alcanzar un *plateau* por debajo de los 100 K , donde también alcanza su valor máximo

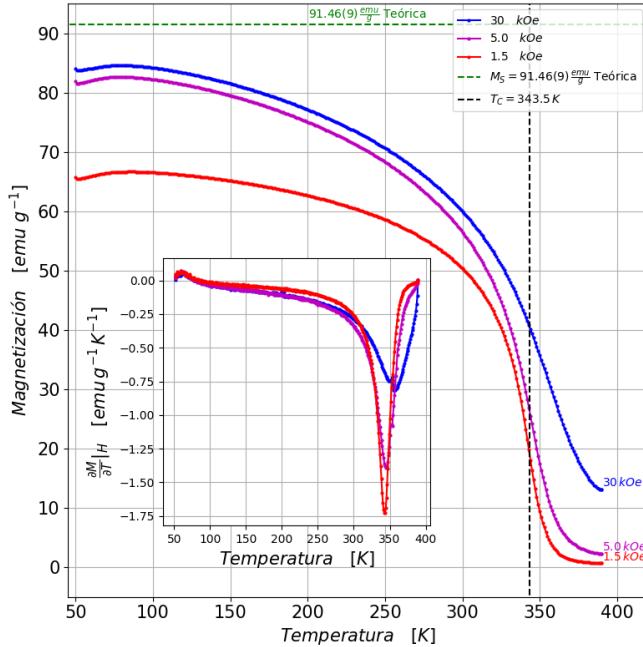


Figura 3.1: Magnetización en función de la temperatura comparada con la saturación teórica esperada (91.469 ± 0.008) $\frac{\text{emu}}{\text{g}}$. Se muestran en el recuadro las derivadas de cada curva de magnetización en función de la temperatura. Se observan tres tendencias con el incremento del campo magnético aplicado: el aumento de la temperatura de Curie (T_C), una mayor saturación total y una transición menos abrupta en términos del cambio de magnetización durante la transición de fase magnética.

$M^{max} = M(T = 84.0 K) = (66.66 \pm 0.31) \text{ emu g}^{-1}$. Sin embargo, al reducir todavía más la temperatura, alcanzando así, la magnetización de saturación (M_S) posible para la muestra en las condiciones experimentales, se observa una disminución en la magnetización. Esta tendencia aparece consistentemente para las mediciones realizadas aplicando campos magnéticos de 5 kOe y 30 kOe .

Se observó también en relación al incremento de intensidad de campo magnético aplicado durante la medición, un aumento de la magnetización de saturación así como de la temperatura de Curie, y una reducción en la derivada de la magnetización del material durante la transición de fases magnéticas.

Se registran los valores de saturación magnética ($M_S = M_{T=50 K}$), y las temperaturas críticas (T_C) de la transición de fases para cada valor de campo magnético aplicado en la **Tabla (3.1)**.

3.1. $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ (LSMO)

H_{ext} [kOe]	$M_{T=50K}$ [emu g ⁻¹]	T_C [K]
1.5	65.67 ± 0.31	343.5 ± 1.0
5.0	81.86 ± 0.38	344.5 ± 1.0
30	84.07 ± 0.39	356.5 ± 1.0

Tabla 3.1: Valores de la saturación total de la muestra ($M_{T=50K}$), y la temperatura crítica registradas para cada campo magnético externo aplicado.

La mayor diferencia entre la magnetización de saturación medida a 50 K con respecto al máximo valor registrado para una dada $M(T)$, representa un 2.4% de este último. En otras palabras, la magnetización de saturación, en el caso más patológico registrado, alcanza un 97.6% del valor más alto de magnetización en la misma medición. Esto es, para el caso de la medición a 1.5 kOe , donde se tomó la mayor diferencia posible entre los intervalos $M_{T=50K} = (65.67 \pm 0.31)\text{ emu g}^{-1}$ y $M^{max} = M_{T=84.0K} = (66.66 \pm 0.31)\text{ emu g}^{-1}$.

Sin embargo, el hecho de que esta característica sea apreciable en todas las mediciones exhibidas en la **Figura (3.1)** se tomó como un indicador de una posible segunda transición de fase magnética de la muestra a temperaturas menores a 50 K . El estudio a tales temperaturas escapa a las posibilidades de los experimentos dado que se encuentran por debajo de la temperatura mínima alcanzable por el magnetómetro de muestra vibrante (VSM). Por lo tanto, no fue abordado en la extensión de este trabajo. Los rangos de los distintos parámetros de control para el VSM están listados en el **Capítulo (2)**.

Los valores registrados para la magnetización de saturación en estas mediciones, revelan cómo la muestra no puede magnetizarse más de forma significativa aplicando campos magnéticos más intensos. Esto puede verse fácilmente tomando las proporciones del valor teórico que representan las M_S obtenidas para campos magnéticos de 5 kOe y 30 kOe , 89.5% y 91.9% respectivamente. Es decir, se obtiene tan solo un incremento en esta proporción del 2.4% para un campo magnético seis veces más intenso. Al comparar las curvas de magnetización obtenidas con campos magnéticos aplicados de 1.5 kOe y 5 kOe , se observa que el aumento en la proporción que M_S representa del valor teórico es mucho más significativo, siendo el segundo valor de campo magnético 3.3 veces mayor al primero. Esta tendencia resulta mucho más apreciable en las mediciones de magnetización en función de campo magnético ($M_T(H)$) analizadas a continuación en este capítulo.

CAPÍTULO 3. EFECTO MAGNETOCALÓRICO EN MUESTRAS CERÁMICAS

Los valores de M_S reportados en la **Tabla (3.1)** se encuentran significativamente por debajo del valor de saturación teórica calculado para la LSMO $M_S^{teórica} = (91.469 \pm 0.008) \text{ emu g}^{-1}$. Esto último es esperable, ya que como se mencionó antes, las mediciones alcanzan una temperatura mínima de $50 K$, muy por encima del caso ideal a $0 K$ que se supone para el cálculo teórico. Entonces, la diferencia entre estos valores se explica por la agitación térmica que se da a temperaturas mayores a $0 K$, dejando al sistema en un estado de energía que no puede reducirse más con la alineación de sus momentos magnéticos. Otra causa complementaria que puede contribuir a la diferencia entre los valores medidos y el valor teórico, es la intensidad de campo magnético aplicado a la muestra, que no resulta suficiente para superar a la agitación térmica y terminar de alinear todos los dominios ferromagnéticos formados en la LSMO. No se considera la posibilidad de que exista a $50 K$ una proporción significativa de dominios magnéticamente “bloqueados” que no se encuentren en fase ferromagnética, dada la alta temperatura de Curie que presenta esta muestra.

El cálculo teórico para la magnetización de saturación de un sólido magnético se explica en el **Anexo B**, junto con el cálculo completo para la $M_S^{teórica}$ de la muestra LPCMO.

Se observó también una correlación positiva entre la intensidad del campo magnético aplicado con la temperatura de Curie registrada para el cambio de fase magnética. Se presenta esta tendencia en la **Figura (3.2)**.

Debido a la interacción de la fase paramagnética de la muestra con campos magnéticos más intensos, se genera una mayor proporción de momentos magnéticos alineados. Se estima que esta configuración incentiva la magnetización espontánea, formando dominios ferromagnéticos que luego se alinean también al campo magnético externo, a temperaturas mayores de las que se registran para campos magnéticos menores.

Es posible que esta magnetización a temperaturas mayores a $350 K$, debida a la interacción de los momentos magnéticos con el campo magnético externo, sea la causante de una transición de fase magnética más “suave” para campos magnéticos más intensos. Esta consecuencia se observa en los valores mínimos de la derivada $\frac{\partial M}{\partial T}$ en el recuadro de la **Figura (3.1)**, que decrecen -en valor absoluto- de forma apreciable para intensidades mayores de campo magnético aplicado. Se consideró razonable que la presencia de momentos magnéticos ya alineados con el campo magnético a temperaturas $T > T_C$ hagan que el incremento en la magnetización sea menos abrupto, ya que dejan una proporción menor de dominios a los cuales cambiar su orientación una vez formados en la transición de fase magnética.

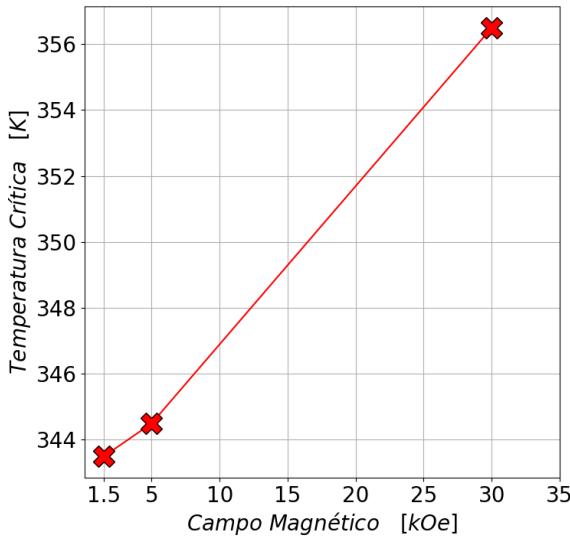


Figura 3.2: Relación entre las temperaturas críticas registradas para cada $M_H(T)$ en función del campo magnético aplicado. La aplicación de campos magnéticos cada vez más intensos incentiva la magnetización espontánea a temperaturas mayores, aumentando entonces, el punto de Curie T_C de la muestra.

Se continuó con la caracterización de la muestra analizando la magnetización en función de campo magnético $M(H)$, obtenida de la medición del momento magnético m de la muestra normalizado por su masa, como se realizó para las mediciones de $M_H(T)$.

Cada una de las mediciones se realizó llevando a la muestra primero a 400 K asegurando eliminar cualquier magnetización previa y luego a la temperatura deseada. Una vez que ésta termaliza, se mide su m a medida que se incrementa de forma lineal la intensidad del campo magnético aplicado hasta llegar a los 30 kOe . La medición prosigue mientras se disminuye el campo magnético hasta apagarlo por completo (0 Oe), y se continúa aumentando su intensidad nuevamente pero en la dirección contraria, es decir con la polaridad del imán invertida, de nuevo hasta el valor máximo (-30 kOe). Luego se sigue midiendo mientras se disminuye el campo magnético de vuelta hasta 0 Oe , y se lo vuelve a aumentar hasta 30 kOe , para finalmente terminar la medición regresando su valor a 0 Oe . Este proceso permite obtener una medición completa del *ciclo de histéresis* de una muestra magnética.

Se presentan en la **Figura (3.3)** las curvas de magnetización en función de campo magnético a temperatura fija $M_T(H)$ para la LSMO.

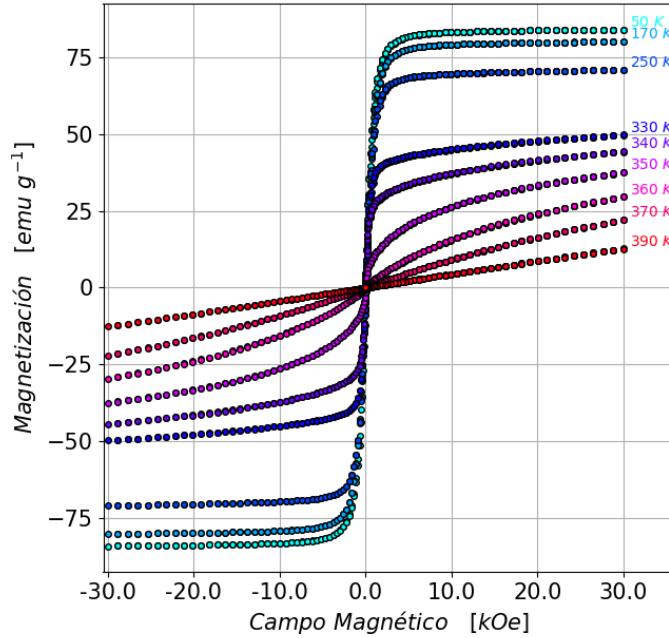


Figura 3.3: Magnetización (M) en función del campo magnético externo (H) para diferentes temperaturas constantes. Se observan aspectos del cambio de fases paramagnética-ferromagnética de la muestra. Para temperaturas bajas, el valor de la saturación M_S incrementa cada vez menos en relación al valor alcanzado en temperaturas mayores. Entre las curvas a 50 K y 170 K la diferencia en M a 30 kOe es menor a la diferencia entre esta última y la curva a 250 K , aunque distan mucho más en temperatura. La pronunciada angostura del ciclo demuestra que la LSMO es una muestra magnéticamente muy “suave”.

A temperaturas mayores a 350 K se observa una relación lineal con el campo magnético (fase PM), mientras que a temperaturas menores a 340 K , comienza a dominar la magnetización espontánea sobre esta interacción, evidente en el cambio en la forma de las curvas. Se observa la coincidencia con la variación de magnetización en temperatura mostrada en la **Figura(3.1)** en el “solapamiento” de los valores de magnetización. Esto se observa en la cercanía entre los valores de magnetización para las curvas de 170 K y 50 K en comparación al distanciamiento a temperaturas más altas.

3.1. $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ (LSMO)

A simple vista, la muestra LSMO no parece presentar histéresis magnética. En la **Figura(3.3)** no puede hacerse una distinción de los valores registrados al aumentar y al disminuir el campo (para una misma dirección -o signo- del mismo). En otras palabras, no pueden distinguirse la **rama virgen** de la **rama 5** por ejemplo. Un análisis más preciso de los puntos de interés del ciclo de histéresis revela que esta característica no está del todo ausente.

Se muestra en la **Figura (3.4)** la magnetización de la muestra para campos magnéticos bajos y distintas temperaturas, donde puede apreciarse la histéresis que presenta el material y se marcan los valores de M_R para cada temperatura.

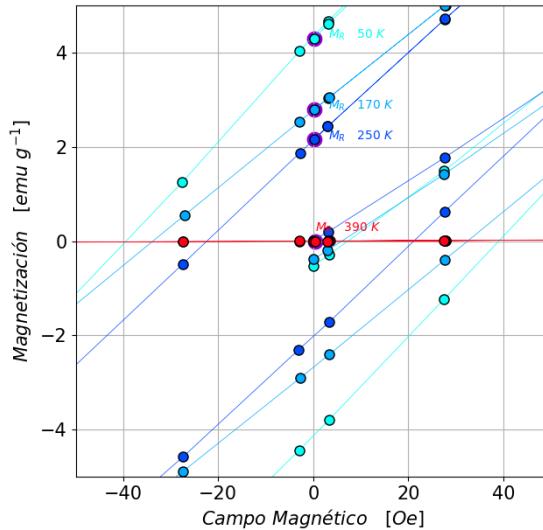


Figura 3.4: $M_T(H)$ para campos magnéticos bajos. Se marcan con borde violeta en la figura los valores de magnetización remanente M_R para cada temperatura.

Se presentan entonces los valores de la magnetización remanente M_R y el campo coercitivo H_C en la **Figura(3.5)** y la **Figura (3.6)** respectivamente, para cada una de los ciclos de histéresis medidos. Como M_R de estas mediciones corresponde siempre a campos magnéticos $H = 30 \text{ kOe}$ y H_C a magnetización de la muestra $M = 0 \text{ emu g}^{-1}$, se presentan en las figuras previamente mencionadas su relación con la temperatura de la muestra.

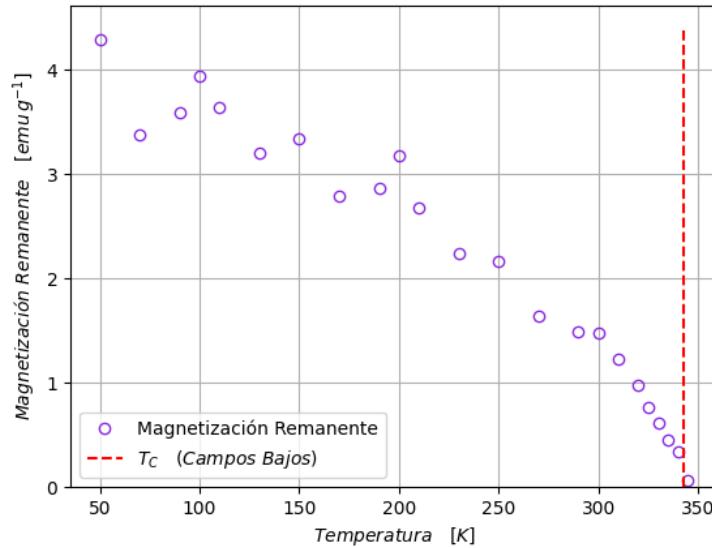


Figura 3.5: Magnetización remanente en la muestra en función de la temperatura. Se aprecia la tendencia que tiene esta cantidad a incrementar conforme se reduce la temperatura. El cambio más apreciable se encuentra en la región de 300 K a 350 K .

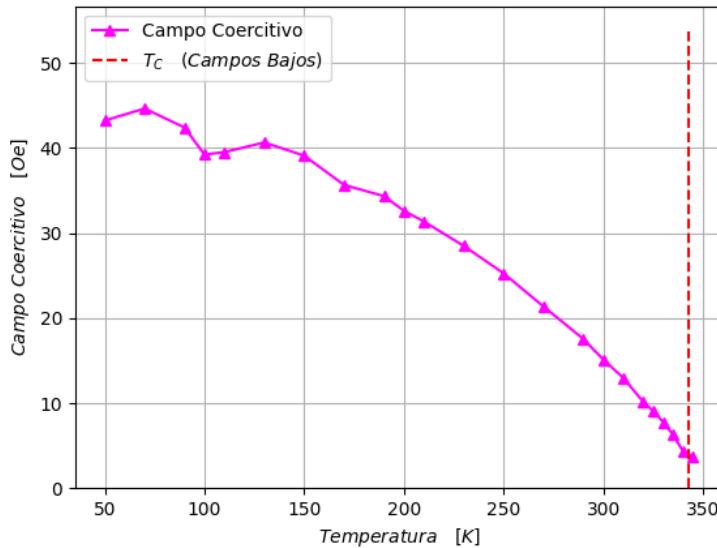


Figura 3.6: Campo coercitivo en función de la temperatura. Similar a la magnetización remanente, esta cantidad parece aproximarse a un valor fijo para temperatuars bajas.

3.1. $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ (LSMO)

Se observa que el aumento en la M_R conforme se reduce la temperatura de la muestra resulta más significativo en el rango de temperaturas por encima de temperatura ambiente. Para temperaturas más bajas la magnetización remanente parece comenzar a alcanzar un valor fijo, una tendencia similar se observa para el campo coercitivo.

En resumen, cuanto menor sea la temperatura mayor será la magnetización remanente y el campo coercitivo. A menor temperatura, la muestra se vuelve magnéticamente más “dura”, más difícil de restaurar a su estado sin magnetización solo mediante interacción con campo magnético externo, debido a que la interacción dominante a bajas temperaturas resulta ser la interacción de doble intercambio entre los espines vecinos de la fase *FM*.

Los valores hallados para saturaciones, temperaturas críticas y magnetización remanente y campo coercitivo se condicen con mediciones ya realizadas en una muestra LSMO en polvo de composición similar ($La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$) [39].

En conclusión, se lograron caracterizar las propiedades magnéticas de un sistema “simple”, $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ (LSMO). Esta presenta una transición de fases magnéticas paramagnética-ferromagnética cuya temperatura crítica se encuentra por encima de la temperatura ambiente y que aumenta ante la presencia de campos magnéticos externos. Se registró la magnetización de saturación posible en las condiciones experimentales y se la comparó con su valor teórico a temperatura 0 K .

El análisis de los ciclos de histéresis reveló que se trata de una muestra magnéticamente “blanda”, característica que se le puede atribuir tras observar los puntos de interés (M_R y H_C) de los ciclos. Los valores registrados para la magnetización remanente representan menos de un 5% de la magnetización de saturación (descartando la posibilidad de categorizarla como un imán permanente), y el campo magnético necesario para reducir su magnetización a cero.

Se halló la misma tendencia en estas dos cantidades, que resultan inversamente proporcionales a la temperatura de la muestra y presentan un incremento en su magnitud más significativo para altas temperaturas, mientras que a bajas temperaturas parecerían aproximarse a un valor máximo.

3.1.2. Caracterización del efecto magnetocalórico

Para el cálculo de $-\Delta S_M^{iso}$, se obtuvieron las derivadas parciales de la magnetización en función de la temperatura para todos los campos magnéticos utilizados ($\frac{\partial M}{\partial T}|_H$) a partir de las curvas de histéresis magnética $M(H)$. La derivada se realiza entonces entre curvas a distintas temperaturas, y así se repite para cada valor de campo magnético externo en una dada rama del ciclo. Por último, se integran en campo magnético las variaciones de magnetización previamente calculadas para obtener la diferencia de entropía magnética, como se expresa en la **Ecuación (1.11)**.

A continuación se muestran las distintas propiedades del efecto presente en la muestra LSMO. Se discute la relación entre el EMC y las propiedades magnéticas observadas en la sección anterior. Se muestra en la **Figura (3.7)** la diferencia de entropía magnética.

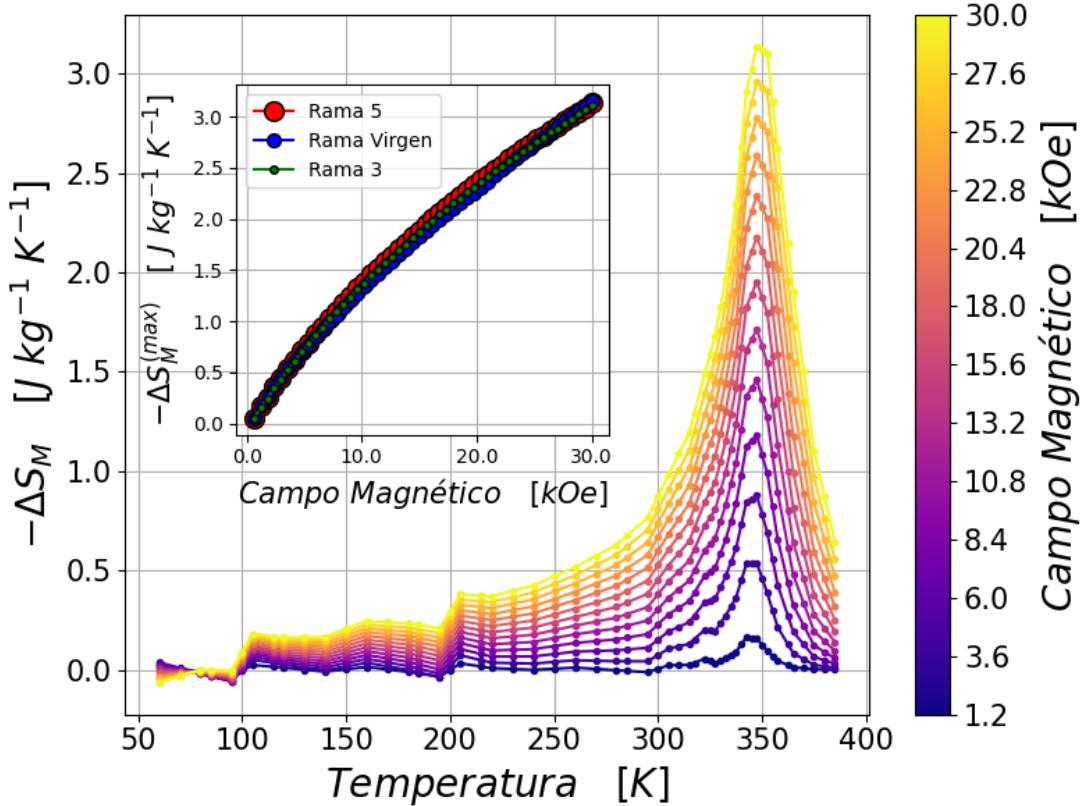


Figura 3.7: Diferencia de entropía magnética en función de temperatura para la rama cinco del ciclo de histéresis, producida al aplicar distintos campos magnéticos, normalizada por la masa de la muestra.

3.1. $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ (LSMO)

Se observa en estos resultados para el EMC presente en la LSMO un típico pico de diferencia de entropía magnética, como el que se mostró en el **Capítulo (1)**. Como ya fue mostrado en la sección anterior, la LSMO es una “muestra magnéticamente simple” con tan solo una transición de fase $PM - FM$. Esta característica da lugar a lo esperable para el EMC, una única campana centrada en la temperatura crítica de la transición.

También puede observarse la fuerte dependencia del cambio de entropía magnética con la intensidad de campo magnético aplicado (relativa al campo inicial, en este trabajo siempre $H_0 = 0\text{ Oe}$).

Puede apreciarse, en la **Figura(3.7)** que la densidad de curvas para distintos valores de campo aplicado aumenta conforme se llega a los 30 kOe , es decir, el aumento del efecto es relativamente más notable entre campos bajos. El recuadro incluido en la **Figura(3.7)** ilustra mejor esta última afirmación. Se muestra la dependencia de la máxima diferencia de entropía magnética (la primera figura de mérito) en función del campo magnético aplicado, para tres ramas distintas del ciclo. Para las ya mencionadas **Rama 5** y **Rama virgen** y para la **Rama 3** que es equivalente a la **Rama 5** en aumento de intensidad de campo magnético externo, la distinción se encuentra en que el sentido del campo magnético aplicado es opuesto a las otras dos. Se observa entonces la misma tendencia de aumento del máximo junto con la diferencia de campo magnético aplicado para las tres ramas, con un incremento mayor entre campos magnéticos bajos (hasta aproximadamente 10 kOe) consistente con el aumento de densidad de curvas en la figura principal antes mencionado. La alta similitud entre las tendencias de las tres ramas es indicadora de las dos siguientes cosas: que la muestra no presenta ninguna anisotropía (dada la equivalencia del efecto para las ramas 5 y 3) lo cual es esperable para una muestra en polvo policristalina sin ninguna dirección privilegiada en términos de sus sub-redes magnéticas, y que tampoco presenta ninguna transición de fase magnética irreversible. Como fue dicho anteriormente, el EMC depende fuertemente de qué tan abrupta sea esta transición (dependencia con $\frac{\partial M}{\partial T}|_H$), el hecho de que el $|\Delta S_M^{(max)}|$ para la **Rama Vírgen** (que corresponde a la primera magnetización en un posible ciclo de refrigeración) y la **Rama 5** (que corresponde a todas las siguientes magnetizaciones que se realicen en el mismo sentido de campo magnético que la primera) tenga exactamente la misma tendencia apunta a que esta transición se trata de un proceso altamente reversible. Esto supone una de las ventajas del material para su aplicación en un dispositivo de refrigeración de estado sólido.

3.2. $\text{La}_{0.305}\text{Pr}_{0.32}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ (LPCMO)

La segunda de las muestras básicas de este trabajo resulta mucho más interesante en términos de fases magnéticas con respecto a la LSMO analizada anteriormente. Se trata también de un polvo de manganita, cuyos granos policristalinos están formados por estructuras irregulares de tipo perovskita.

Manganoso y Oxígeno ocupan los sitios B y X , con un dopaje en distintas proporciones relativas de sus sitios A , en particular Lantano (30.5%), Prasodimio (32%) y Calcio (37.5%).

3.2.1. Caracterización magnética

En primer lugar, cuenta con dos transiciones de fase magnética a distintas temperaturas, como se ve en la **Figura(3.8)**, que muestra al igual que para la LSMO en la sección anterior, la dependencia de la magnetización de la muestra LPCMO con su temperatura para distintos campos magnéticos aplicados.

Al aplicar campos magnéticos bajos ($75\text{ Oe} - 1\text{ kOe}$) se puede apreciar la magnetización espontánea de la muestra por debajo de su punto de Curie a $(62 \pm 1)\text{ K}$, donde tiene su transición a la fase ferromagnética.

Para campos medios ($5\text{ kOe} - 10\text{ kOe}$) se observa un incremento de esta T_C , a $(74 \pm 1)\text{ K}$ y $(90 \pm 1)\text{ K}$ respectivamente. Además, para estos valores de campo magnético, se evidencia una nueva transición a $(197 \pm 1)\text{ K}$ y a $(201 \pm 1)\text{ K}$, donde al bajar de ese umbral de temperatura la muestra pasa de su fase paramagnética a una coexistencia de dos fases. Una de estas es ferromagnética (FM), dada la presencia de enlaces entre manganesos con distinta valencia $Mn^{3+} - O - Mn^{4+}$ se genera en un proceso de doble intercambio entre los electrones en los orbitales d de estos iones [29]. Debido a la degeneración en los estados posibles para el electrón de valencia, este queda deslocalizado entre los dos iones de manganeso, y como las reglas de Hund impiden que éste cambie su proyección de espín al pasar de un orbital d a otro, todos los electrones de esta capa quedan con sus espines paralelos en ambos iones, dando lugar así a una fase ferromagnética.

La otra fase es antiferromagnética - orden de carga (AFM-CO), la cual se origina debido a la presencia átomos de manganeso con la misma valencia (Mn^{3+}) en un tipo de enlace $Mn^{3+} - O - Mn^{3+}$. Éstos son los que se encuentran en celdas dopadas

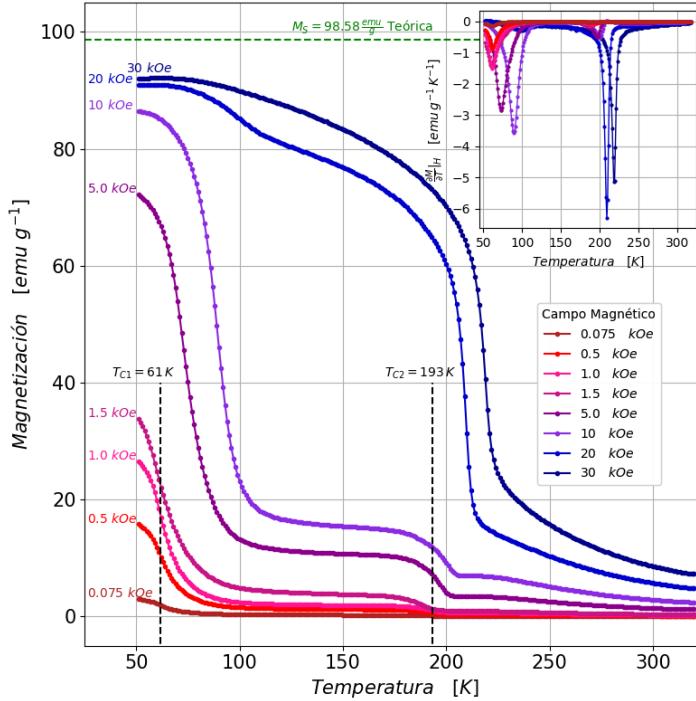


Figura 3.8: Magnetización en función de la temperatura para distintos campos magnéticos aplicados, comparada con la saturación teórica ($98.58 \pm 0.01 \frac{\text{emu}}{\text{g}}$). Derivada de la magnetización con respecto a la temperatura presentada en el recuadro.

con lantano y prasodimio. Los electrones más externos de estos átomos de manganeso se ordenan en los orbitales $3d$, y el estado energéticamente más favorable para la convivencia de estos átomos de manganeso en la red de la perovskita deriva en una fase antiferromagnética, es decir, con los electrones de la capa $3d$ de distintos átomos con proyecciones de espín opuestas. Adicionalmente, esta fase es un aislante eléctrico debido a que los electrones se hallan ordenados sin poder moverse de un átomo a otro.

Finalmente, para campos magnéticos altos ($20\text{ kOe} - 30\text{ kOe}$) la transición $PM - (FM + AFM(CO))$ se da en $(210 \pm 1)\text{ K}$ y $(219 \pm 1)\text{ K}$ respectivamente, y de forma mucho más abrupta, como puede verse en los picos de las derivadas en el recuadro de la **Figura (3.8)**.

Es notable que para la magnetización registrada con un campo magnético aplicado de 30 kOe se pierde la segunda transición de fases. Esto se debe a que a medida que se aumenta el campo magnético aplicado existe una proporción cada vez mayor de dominios FM por sobre los AFM , quedando entonces la coexistencia de estas fases más “cercana”

a la fase *FM* pura. Entonces, al reducirse las agitaciones térmicas, los dominios *AFM* son más propensos a alinearse con el campo magnético externo junto con la fase *FM* por medio de interacción Zeeman a temperaturas más altas, aportando así al crecimiento más abrupto de $M(T)$.

El hecho de que el campo magnético externo aumenta las temperaturas críticas, como se muestra en la **Figura (3.9)**, también puede aportar al incremento abrupto de $M(T)$ a intensidades de campo altas, generando que se de la transición de dominios *AFM* a la fase *FM* a temperaturas más altas.

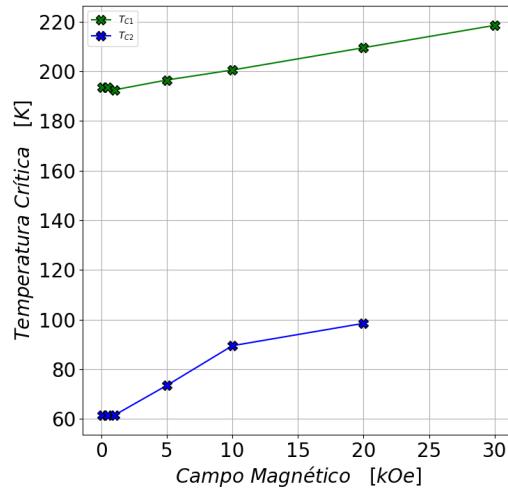


Figura 3.9: Aumento de las temperaturas críticas de los cambios de fase magnética de la muestra LPCMO. Se registra un aumento de 25 K para la T_{C1} del cambio de fase a temperaturas medias, y de 52 K para la T_{C2} del cambio de fase a temperaturas bajas, para un aumento de campo magnético externo de 30 kOe .

En cuanto a la saturación de la muestra, teóricamente se espera un valor de $M_S = 98.58\text{ emu g}^{-1}$, las saturaciones máximas alcanzadas durante las mediciones fueron de $M_S = (91.5 \pm 1.8)\text{ emu g}^{-1}$ y de $M_S = (92.6 \pm 1.8)\text{ emu g}^{-1}$ para campos magnéticos de 20 kOe y 30 kOe respectivamente, ambos valores se registraron para una temperatura de la muestra de $(50 \pm 1)\text{ K}$.

Dado que el aumento en la magnetización de saturación es menor al 1.2% para un aumento del 50% en campo magnético, se consideró entonces que la muestra alcanzó su saturación máximo posible para las posibilidades del experimento en términos de temperatura y campo magnético aplicado. Se estima que esta diferencia con respecto a

3.2. $La_{0.305}Pr_{0.32}Ca_{0.375}MnO_3$ (LPCMO)

la magnetización teórica esperada pude deberse a dominios magnéticos bloqueados en fase AFM(CO) para las temperaturas e intensidades de campos magnéticos alcanzadas en los experimentos.

En la **Figura(3.10)** se muestran los ciclos de histéresis completos para distintas temperaturas donde resulta evidente una primera distinción con la muestra LSMO. Se observa que para temperaturas alrededor de 225 K este sistema se encuentra abandonando su fase PM de altas temperaturas.

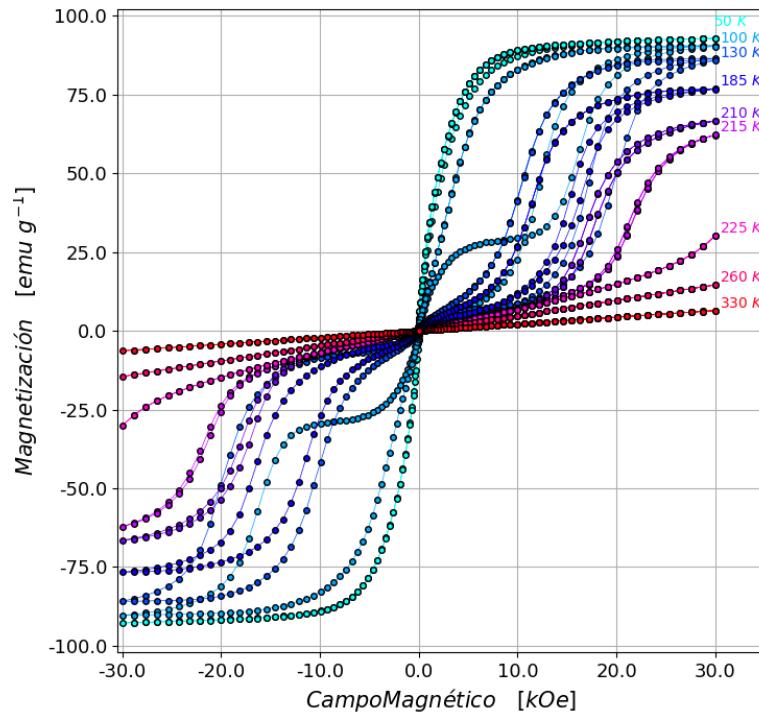


Figura 3.10: Magnetización (M) en función del campo magnético externo aplicado (H) para diferentes temperaturas constantes para la muestra LPCMO. Puede observarse directamente la distinción entre las ramas del ciclo, debido a la histéresis presente en esta muestra.

A temperaturas de 210 K se aprecia el cambio en dependencia con el campo externo a partir de aproximadamente 10 kOe . Este cambio se debe a la magnetización espontánea que la muestra empieza a experimentar al entrar en la coexistencia de fases $FM + AFM$.

A diferencia de la LSMO, para el rango de temperaturas medias - bajas ($100\text{ K} - 185\text{ K}$) pueden apreciarse a simple vista las tres ramas del ciclo de histéresis correspondientes a campo magnético y magnetización positivas, es decir, la rama virgen (de la primera magnetización), la rama 2 (al disminuir el campo magnético luego de haber llegado a la saturación de la muestra) y la rama 5 correspondiente al segundo incremento (y todos los subsiguientes) de campo magnético externo en el mismo sentido que la rama virgen.

Para un mejor análisis de la separación de estas ramas dependiendo de la temperatura, se muestra en la **Figura (3.11)** esta región ampliada del ciclo de histéresis de la muestra, para las curvas registradas a 50 K , 100 K , 185 K y 210 K .

Estas últimas cuatro curvas muestran dos tendencias de las $M(H)$ de la muestra en relación a las distintas fases magnéticas que presenta, el aumento en la histéresis magnética expresado en la separación de las ramas 2 y 5, y la alta reversibilidad en el cambio de fase magnética a 210 K con respecto a irreversibilidad del cambio de fase a temperaturas alrededor de 100 K .

A medida que se reduce la temperatura desde 210 K se observa una separación entre los valores de magnetización para las ramas 5 y 2 del ciclo de histéresis. Este cambio coincide en temperaturas con las correspondientes a la coexistencia de fases *FM* y *AFM* en la muestra.

Puede explicarse el aumento de la histéresis, la remanencia de magnetización de la muestra al reducir el campo magnético externo (rama 2 por encima de la rama 5), con los dominios correspondientes a la fase *FM* que permanecen alineados por la interacción de doble intercambio entre los electrones de los iones de manganeso Mn^{4+} y Mn^{3+} .

La mayor separación entre la rama 2 y la rama 5, y el mayor valor de magnetización alcanzado para el campo magnético máximo aplicado de 30 kOe , son indicadores del crecimiento de la proporción de dominios *FM* con respecto a los *AFM* en la coexistencia.

La curva a 100 K presenta en la rama 5 una forma escalonada. Se observa un aumento abrupto en la magnetización para campos magnéticos menores a 5 kOe hasta alcanzar un *plateau* por encima de los 25 emu g^{-1} , esto es la saturación de la parte *FM*

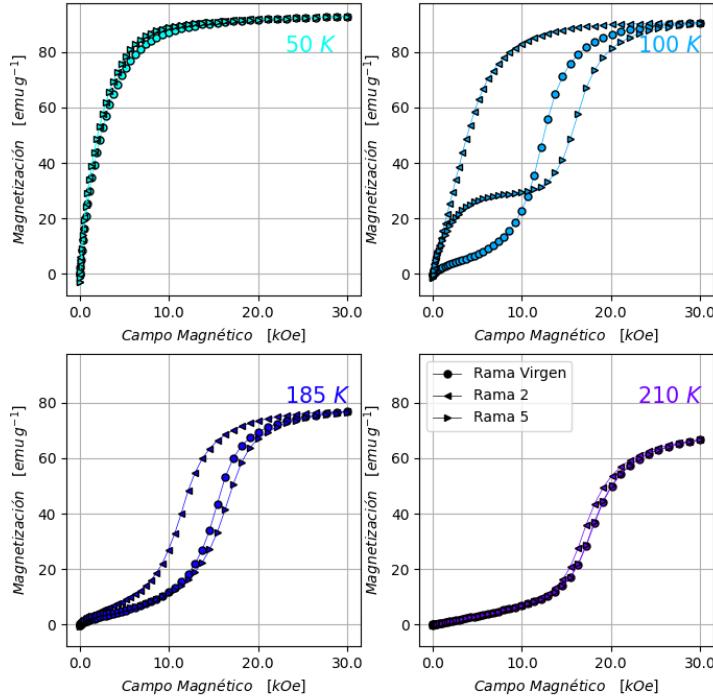


Figura 3.11: Comparación de la magnetización dependiente del campo magnético externo para la rama virgen, rama 2 y rama 5. Se observa el aumento de la histéresis conforme se reduce la temperatura en la separación de las ramas 2 y 5, y la separación de esta última de la rama virgen para temperaturas alrededor de 100 K sugiere una irreversibilidad en el cambio de fase magnética que se da a esas temperaturas.

en la coexistencia de fases, que se extiende hasta que se incrementa el campo magnético por encima de 10 kOe , donde M vuelve a aumentar abruptamente hasta la saturación.

Esta temperatura es cercana al segundo cambio de fase de la muestra LPCMO, donde se abandona la coexistencia y la fase se vuelve completamente ferromagnética. La primera subida a campos magnéticos bajos corresponde a la alineación de los dominios FM (presuntamente mayoritarios para esta temperatura) con el campo magnético externo.

La subida registrada para valores de campo magnético externo mayores a 10 kOe se debe a los dominios restantes (AFM) alineándose con el campo magnético externo.

CAPÍTULO 3. EFECTO MAGNETOCALÓRICO EN MUESTRAS CERÁMICAS

Estando cerca de la transición de fases, el sistema todavía no es completamente *FM*, pero campos magnéticos externos lo suficientemente intensos pueden alinear dominios *AFM* mediante interacción Zeeman superando las agitaciones térmicas. Estas intensidades de campo también aumentan la temperatura crítica donde se da el cambio de fases (como se mostró en la **Figura (3.9)**), por lo cual parte de la contribución a *M* puede deberse también a dominios *AFM* pasando a *FM* a temperaturas mayores debido al campo magnético externo.

El segundo cambio importante en la magnetización se ve en la separación de la rama 5 de la rama virgen, cosa que ocurre a temperaturas bajas, cercanas al segundo cambio de fase magnética.

La curva correspondiente a 210 K no presenta distinción significativa entre la primera magnetización (rama virgen) y las siguientes del ciclo de histéresis (rama 5). Esto apunta a que la transición de fases magnéticas a temperaturas medias (210 K) se trata de un proceso altamente reversible, debido a la similitud entre la rama virgen y la rama 5. En la curva a 185 K comienza a notarse esta separación.

Pero no es sino hasta temperaturas cercanas al segundo cambio de fase (100 K) que no solo se aprecia una separación pronunciada de la curva virgen de la curva 5, sino que también presentan una distinción muy apreciable en su forma. Siendo la magnetización de la rama 5 escalonada como se discutió previamente, y la rama virgen conservando la concavidad observada hasta entonces para las demás temperaturas superiores.

Resulta de mucho interés entonces la comparación entre las ramas virgen y 5 para campos magnéticos externos entre 0 Oe y 10 kOe , y cómo ambas cambian para distintas temperaturas de la muestra.

Esto nos habla de dos cosas muy vinculadas, la primera es que el poder distinguir tendencias diferentes para el sistema *LPCMO* al magnetizarse por primera vez y en magnetizaciones subsiguientes, resulta indicativo de una posible irreversibilidad en el proceso de cambio de fase magnética para temperaturas bajas.

La segunda, relacionada al cambio de concavidad mencionado anteriormente, apunta a que el cambio en la magnetización ($\frac{\partial M}{\partial T}|_H$) para este rango de temperaturas podría resultar significativamente distinto ante una segunda magnetización (ramas 3 y 5).

3.2. $La_{0.305}Pr_{0.32}Ca_{0.375}MnO_3$ (LPCMO)

Con lo analizado para el EMC presente en la LSMO en la sección anterior, es razonable esperar que el EMC presentado por la muestra LPCMO tenga características distintas para ramas distintas en el ciclo de magnetización y desmagnetización de la muestra, dada la irreversibilidad anteriormente discutida.

A continuación, para completar la caracterización magnética de la muestra, se analizan también los mismos puntos de interés del diagrama de histéresis que en la sección anterior. La magnetización remanente M_R y el campo coercitivo H_C , obtenidos para cada curva $M_T(H)$.

En la magnetización remanente de la muestra LPCMO presentada en la **Figura (3.12)**, se observa una tendencia esperable en su dependencia con la temperatura, en concordancia con sus cambios de fase presentados en la **Figura (3.8)** y similar a la de la LSMO (**Figura (3.5)**), esto es, una mayor magnetización que perdura en la muestra luego de apagar el campo magnético a menores temperaturas, valor de la cual crece tras cada cambio de fase magnética.

La distinción con la primera muestra analizada en este capítulo se da por la existencia de más de un cambio de fase. Se observa que luego de la transición a temperaturas alrededor de 200 K el valor de la magnetización remanente aumenta de 0 emu g^{-1} a $\sim 0.5\text{ emu g}^{-1}$ para una reducción de 25 K , llegando a una meseta en el rango de temperaturas $125\text{ K} - 175\text{ K}$ donde esta cantidad incrementa mucho más lentamente que durante el cambio de fase previo. La magnetización remanente vuelve a incrementar drásticamente hasta alcanzar un valor de 3.3 emu g^{-1} donde satura, para valores de temperatura cercanos al cambio de fase a bajas temperaturas (100 K) para campos intensos ($10\text{ kOe} - 30\text{ kOe}$).

En resumen, el sistema LPCMO presenta una magnetización remanente cuya tendencia general resulta monótonamente decreciente en temperatura, a diferencia de la LSMO donde la tendencia general resulta estrictamente decreciente. La “meseta” previamente descrita puede ser consecuencia de la coexistencia de fases de la muestra entre los 100 K y 200 K , ya que al disminuir el campo magnético aplicado en esta fase siempre existe una proporción de la LPCMO que deja de estar alineada con el mismo y vuelve a su configuración AFM, que no aporta a la magnetización de la muestra.

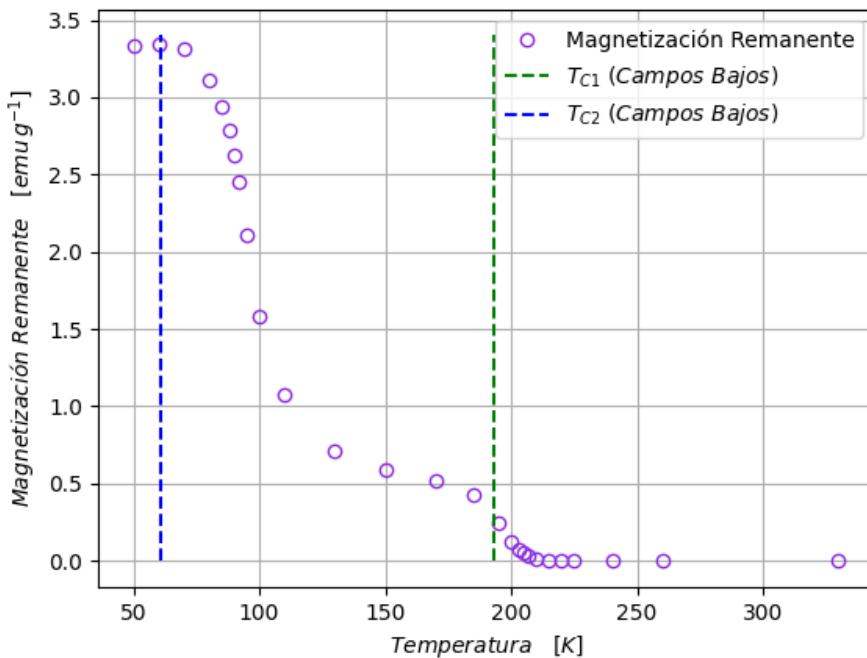


Figura 3.12: Magnetización remanente en la muestra en función de la temperatura.

A continuación se presenta en la **Figura (3.13)** el campo coercitivo en función de la temperatura. Esta propiedad del ciclo de histéresis de la muestra LPCMO resulta muy diferente a la presentada para el sistema LSMO en la **Figura(3.6)**. En el caso esta última, como fue discutido en la sección anterior, ambas propiedades siguen una tendencia similar de disminución con el aumento de la temperatura. En la muestra LPCMO no se mantiene esta similitud entre ambas características.

Puede apreciarse que el sistema LPCMO presenta mayor dureza magnética -es decir, una mayor intensidad de campo magnético externo necesaria para desmagnetizarse por completo- cuando se encuentra en su coexistencia de fases FM - AFM(CO).

Cabe destacar que no resulta necesariamente esperable ni predecible una relación entre la magnetización remanente M_r y el campo coercitivo H_c , son cantidades definidas en ausencia de la otra, es decir, magnetización en ausencia de campo magnético externo (luego de una aplicación del mismo) e intensidad de campo magnético externo necesaria para eliminar la magnetización remanente de la muestra. Además, ambas son muy dependientes caso a caso de las propiedades del material de estudio en cuestión.

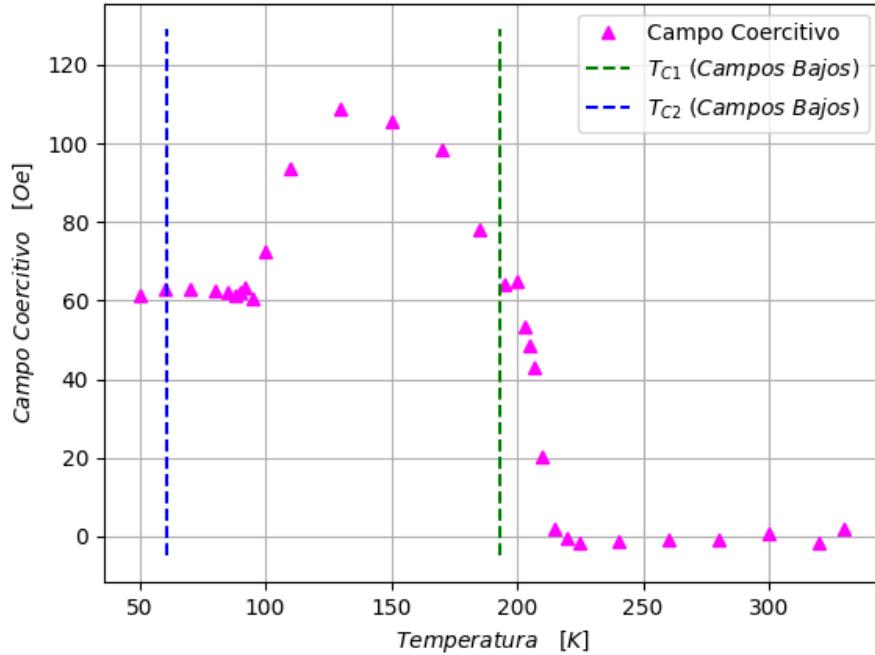


Figura 3.13: Campo coercitivo en función de la temperatura.

Es notable el hecho de que el H_C sea menor para temperaturas donde la muestra está en fase completamente ferromagnética. Debido a la mayor población de dominios FM , es más probable que estos se “arrastren” entre vecinos cercanos cuando interactúan con el campo magnético externo. Para temperaturas mayores, la coexistencia de fases deja más aislados a los dominios FM .

En conclusión, la muestra LPCMO resulta ser mucho más variada en términos de fases magnéticas que la muestra LSMO. A 193 K se produce el cambio de una fase paramagnética a una coexistencia de fases FM y AFM , que coexisten en el rango de temperaturas de 100 K a 200 K . La proporción de dominios alineados con el campo magnético externo aumenta conforme se disminuye la temperatura en ese rango, llegando finalmente a una fase completamente ferromagnética para temperaturas menores a 61 K .

CAPÍTULO 3. EFECTO MAGNETOCALÓRICO EN MUESTRAS CERÁMICAS

El análisis de la magnetización en función del campo magnético externo $M(H)$ reveló el carácter metamagnético de la magnetización de esta muestra. Específicamente la rama 5 del ciclo en la coexistencia de fases da información sobre cómo la muestra orienta sus dominios FM para campos magnéticos bajos $< 10 kOe$, y como para campos mayores la fracción AFM de las fases termina alineándose también llegando a la saturación de la muestra.

Además, la separación de las ramas correspondientes a la magnetización por el incremento de campo magnético (rama virgen y rama 5) da pie a distinguir los cambios de fase magnética de esta muestra por su reversibilidad. Siendo el cambio de fases $PM - (FM + AFM)$ altamente reversible, y el cambio $(FM + AFM) - FM$ altamente irreversible.

3.2.2. Caracterización del efecto magnetocalórico

Se realizó el mismo procedimiento de mediciones de magnetización y cálculo de la diferencia de entropía magnética descritos en el **Capítulo (2)** para la muestra LPCMO como se hizo para la muestra LSMO.

En la **Figura (3.14)** se muestra el cambio en entropía magnética en función de la temperatura para distintos campos magnéticos externos aplicados. Se comparan en la figura el cambio de entropía magnética producidos durante la primera magnetización (rama virgen del ciclo de histéresis) y el generado durante siguientes magnetizaciones (como pueden ser la rama 3 y equivalentemente la 5).

De este último resultado se destacan primero características similares a los resultados obtenidos para la LSMO, los cambios en entropía magnética más grandes se hallan alrededor de las temperaturas críticas de cambio de fases magnéticas, y resultan fuertemente dependientes de la intensidad de campo magnético aplicado.

Los aspectos que más distinguen al EMC de esta muestra frente al de la LSMO -además de presentar dos picos de diferencia de entropía-, son cómo en el pico correspondiente al cambio de fases a bajas temperaturas, durante la primera magnetización de la muestra, se observa un corrimiento en la temperatura crítica a temperaturas más altas consistente con la localización del máximo de este pico.

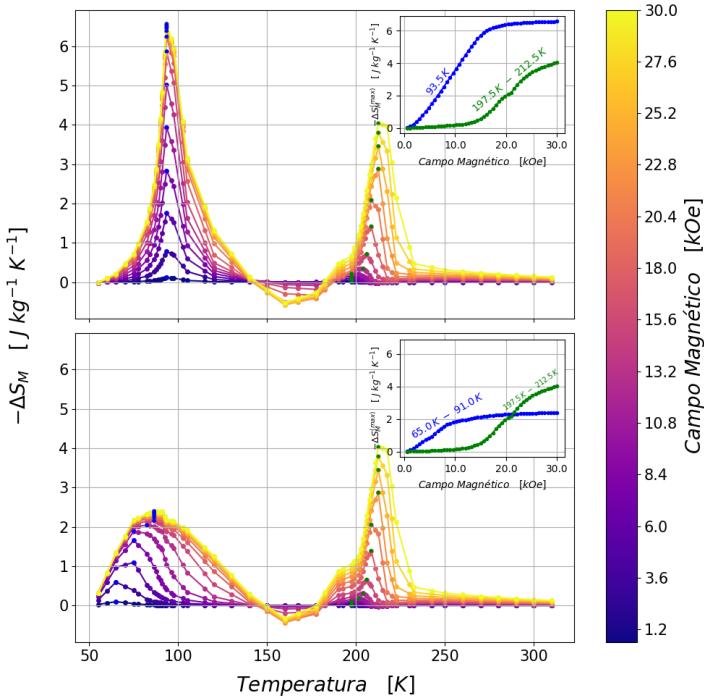


Figura 3.14: Comparación de diferencia de entropía magnética en función de la temperatura para distintos campos magnéticos aplicados. Arriba para la segunda subida en campo (rama 5, equivalente a la 3) y abajo para la primera subida (rama virgen).

En cambio, en el mismo pico para magnetizaciones subsiguientes (como la rama 5 mostrada más arriba en la **Figura (3.14)**) se observa que el máximo no cambia de posición en temperatura (al igual que como sucedía para el único pico de la muestra LSMO), pero sí en el pico observado a temperaturas medias para la muestra LPCMO, independientemente de en qué parte del ciclo de magnetización se encuentre.

Resulta aparente que la “movilidad” antes mencionada de la temperatura del cambio de fases magnética se correlaciona con un ensanchamiento más pronunciado en la campana de EMC en relación a cuando este corrimiento no se produce.

Como se ha mencionado en el análisis previo del ciclo de histéresis del sistema LPCMO, su diagrama de magnetización en función de campo magnético aplicado apunta a una irreversibilidad en el proceso de cambio de fases magnéticas a bajas temperaturas (100 K (FM+AFM(CO))-FM). Esta característica se hace evidente en el primer pico de entropía observado en la **Figura (3.14)**.

Otra distinción fundamental entre este efecto y el observado para la LSMO se encuentra en la aparente disminución de la entropía magnética, entre las temperaturas 150 K y 180 K .

Para una primera caracterización del EMC, se analiza el máximo cambio de entropía en función del campo magnético externo $\Delta S_M^{max}(H)$ mostrado en los recuadros incluidos en la **Figura (3.14)**. Se observa cómo alcanza valores máximos (ΔS_M^{max}) más altos en relación a la muestra LSMO para campos magnéticos de 30 kOe . Sin embargo la dependencia de esta cantidad con el campo magnético resulta más complicada. Para el pico correspondiente a la transición a temperaturas medias se observa que el efecto comienza a apreciarse a partir de los 15 kOe , lo cual resulta consistente con las mediciones de magnetización en función de temperatura mostradas previamente. Como el cambio de entropía es sensible a qué tan abrupto sea el cambio de fases magnéticas, como se ha visto en la **Figura (3.8)**, es esperable que el efecto sea apreciable para campos magnéticos más bien intenso para esta temperatura.

Se puede apreciar para el pico a bajas temperaturas, una saturación de su valor tanto para la rama virgen como para la 5. En caso de la primera esta ocurre a partir de los 10 kOe de campo magnético aplicado y satura en un valor de $2.4\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$, mientras que para la segunda ocurre por sobre los 25 kOe llegando a un valor de $6.6\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$.

Esta distinción entre los valores alcanzados para distintas etapas del ciclo de magnetización y desmagnetización de la muestra LPCMO insiste en que la transición de fases a bajas temperaturas se trata de un proceso más bien irreversible. El aspecto que resulta anti-intuitivo, sin embargo, es que el EMC resulta *más* intenso ante siguientes aplicaciones de campo magnético en contraposición a la primera. Se hubiera esperado que algún tipo de irreversibilidad en el orden magnético de la muestra generara el resultado opuesto. Un efecto mayor durante el primer ordenamiento irreversible, y efectos de menor magnitud al desordenar y reordenar de nuevo la sub-red magnética de la muestra. Este comportamiento inesperado puede deberse a una “rotura” de la inercia magnética o zonas bloqueadas tras haber pasado por un proceso de magnetización (rama 1) y desmagnetización (rama 2), en acuerdo con la muestra encontrándose entre dos fases, una de las cuales puede incluir un remanente de regiones AFM más resistentes a cambiar su ordenamiento y pasar a aportar a la magnetización total de la muestra.

Capítulo 4

Composites

Es parte central de este trabajo el estudio del EMC en sistemas producidos a partir la mezcla de materiales ya caracterizados.

Se elaboraron para ello *materiales compuestos o composites*.

Los *composites* son sistemas compuestos por dos o más fases físicamente separables, a las cuales no se les aplica ningún proceso que cambie su composición química, como por ejemplo un tratamiento térmico, o el calentamiento y fusión de distintos componentes para la fabricación de aleaciones. Las sustancias que componen el nuevo sistema permanecen reconocibles tras su unión, la cual puede darse de distintas maneras, una de ellas supone a una de las sustancias formando una estructura porosa y alojando a la(s) otra(s) en el interior de sus cavidades. En este último caso se le llama “matriz” al material que aloja a los otros.

En este trabajo, los *composites* están formados por mezclas de polvos de las muestras $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ (LSMO) y $La_{0.305}Pr_{0.32}Ca_{0.375}MnO_3$ (LPCMO) analizadas en el capítulo anterior. Ninguna de las dos sustancias actúan como “matriz” de la otra, las partículas de cada una se encuentran sueltas y entremezcladas, formando entonces un polvo que posee la misma geometría que las muestras por separado.

Al tratarse el *composite* de un agregado de un sistema al otro, puede ser pensado como una “suma” de ambas sustancias, sin la formación de ninguna fase nueva. Por lo tanto, estos sistemas permiten una comparación directa del efecto magnetocalórico observado en muestras individuales, con el EMC presentado por materiales compuestos fabricados a partir de éstos.

La elaboración de estas nuevas muestras consiste en la selección de las masas de sus polvos base de forma tal de obtener una proporción relativa masa en masa específica. Luego se agitan todos los polvos juntos dentro de un mismo tubo *Eppendorf*. Con esto último se busca lograr una distribución homogénea del particulado de un tipo de polvo por entre los del otro. La intención es reducir lo más posible cualquier tipo de ordenamiento en secciones muy delimitadas de los distintos polvos, es decir, se busca que estén “bien mezclados”.

En resumen, los *composites* utilizados en este trabajo están formados por mezclas en polvo de los dos tipos de manganitas ya analizadas en el capítulo previo (LSMO y LPCMO).

Todo el análisis magnético y del EMC de las secciones del capítulo anterior sientan las bases para poder explorar el efecto y sus propiedades en estos sistemas aún más complejos que cada muestra ya estudiada por separado. El objetivo de todo este capítulo es analizar nuevos materiales magnetocalóricos a partir de los que ya se dispone, comparando así las características del EMC que presentan contra los resultados vistos anteriormente.

La motivación principal para el estudio de los *composites* consiste en que, siendo la entropía una propiedad extensiva de los sistemas, se espera en primera instancia obtener materiales que presenten un EMC equivalente a la suma ponderada de las partes que los constituyen. Esta última hipótesis se concibe bajo la suposición de la ausencia de reacciones químicas entre los componentes y la ausencia de otras fuentes de entropía que puedan surgir de la disposición de las nuevas interfaces entre el particulado del *composite*.

Los *composites* generados y analizados durante este trabajo se encuentran listados en la **Tabla (4.1)** junto con su composición y masas. La composición química específica de las partes constituyentes se encuentran en la **Tabla (2.1)** en el **Capítulo (2)**.

Composición	masa [mg]	masa muestra [mg]	nombre
50% LSMO – 50% LPCMO	701.8 ± 0.1	36.8 ± 0.1	Composite(50)/C(50)
20% LSMO – 80% LPCMO	452.2 ± 0.1	38.7 ± 0.1	Composite(20)/C(20)
80% LSMO – 20% LPCMO	1335 ± 1	42.9 ± 0.1	Composite(80)/C(80)

Tabla 4.1: *composites* hechos junto con sus porcentajes relativos de LSMO y LPCMO, el número de la denominación de cada uno refiere a la proporción de LSMO en el material compuesto.

4.1. Composite (50) / C(50)

El primer *composite* analizado consiste en una mezcla de polvos de LSMO con LPCMO en partes iguales en masa. Se colocaron $(348.5 \pm 0.1) mg$ de LSMO y $(353.3 \pm 0.1) mg$ de LPCMO en un tubo Eppendorf (masas que suponen un $(49.66 \pm 0.01)\%$ y un $(50.34 \pm 0.01)\%$ del total preparado respectivamente), luego se agitó el mismo para obtener una mezcla homogénea de los polvos. Finalmente se extrajo una parte de masa $(36.8 \pm 0.1) mg$ y se la colocó en una cápsula adecuada para realizar las mediciones de magnetización. Al igual que para las muestras de polvos que componen la base de este trabajo (LSMO y LPCMO) y de todas las muestras de este capítulo, estas mediciones se realizaron en vacío ($P < 4 \text{ Torr}$), y consistieron en magnetización en función de temperatura $M_H(T)$ para campos magnéticos externos constantes y en ciclos de histéresis $M_T(H)$ a distintas temperaturas fijas.

4.1.1. Caracterización magnética

Una de las propiedades fundamentales de este nuevo tipo de muestra puede observarse fácilmente al medir su magnetización en función de la temperatura para distintos campos magnéticos externos fijos ($M_H(T)$), y resulta aún más evidente al calcular la derivada de esta cantidad con respecto a la temperatura $(\frac{\partial M}{\partial T}|_H)$. Como se observa en la **Figura (4.1)**, el *composite* presenta las tres transiciones de fase presentes en sus partes constituyentes (LSMO y LPCMO), una a altas temperaturas correspondiente a la transición PM-FM del sistema LSMO, una a temperatura media correspondiente al cambio de fase PM a la coexistencia de fases ferromagnética y antiferromagnética del compuesto LPCMO, y una -también de este último- a temperaturas bajas correspondiente al cambio de fase magnética entre la convivencia de fases antes mencionada y una fase completamente ferromagnética.

Puede verse muy claramente en los picos de la derivada de la magnetización en función de la temperatura en el recuadro de la **Figura (4.1)**. En un principio esto nos habla de que para este tipo de mezcla y en estas proporciones, las características de la magnetización del material resultante son simplemente la expresión de aquellas presentes en sus partes, sin ninguna -al menos a primera vista- interacción entre ellas que generen efectos magnéticos no observados en cada una de las partes por separado. Esto resulta esperable dada la forma de los *composites*, los momentos magnéticos de los granos que forman el polvo son aditivos, tanto entre granos de una misma sustancia como entre aquellos de distinta composición química.

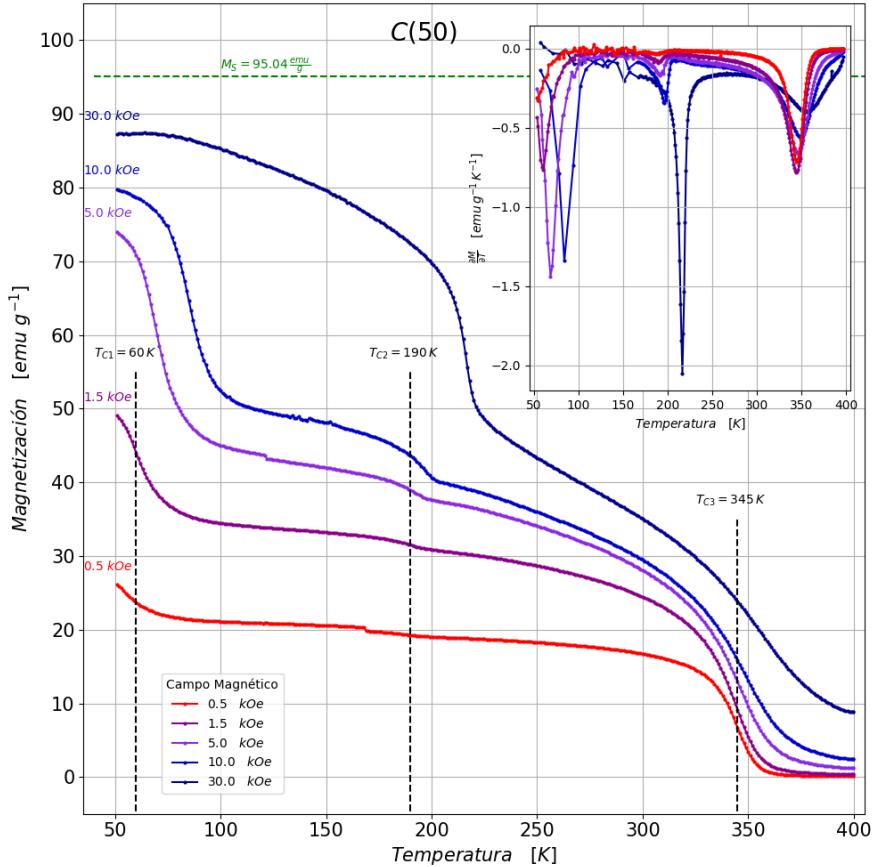


Figura 4.1: Magnetización en función de la temperatura para distintos valores de campos magnético aplicado para el Composite(50). Se aprecia un incremento en las temperaturas donde ocurren las diferentes transiciones de fases magnéticas para el *composite* a medida que se aumenta la intensidad del campo magnético externo.

Al analizar los picos de las derivadas de la magnetización en función de la temperatura, puede observarse como las temperaturas críticas para las distintas transiciones de fase magnética incrementan para campos magnéticos más intensos. Se muestra esta relación entre T_C y H en la **Figura (4.2)**.

En primer lugar, los picos de las transiciones de fases magnéticas a bajas ($60 - 80\text{ K}$) y medias ($190 - 210\text{ K}$) temperaturas, es decir, los correspondientes a las transiciones de la muestra LPCMO, apuntan a que se conserva la tendencia a que las transiciones se produzcan a temperaturas más altas para intensidades de campo magnético externo mayores, al igual que en la muestra de LPCMO.

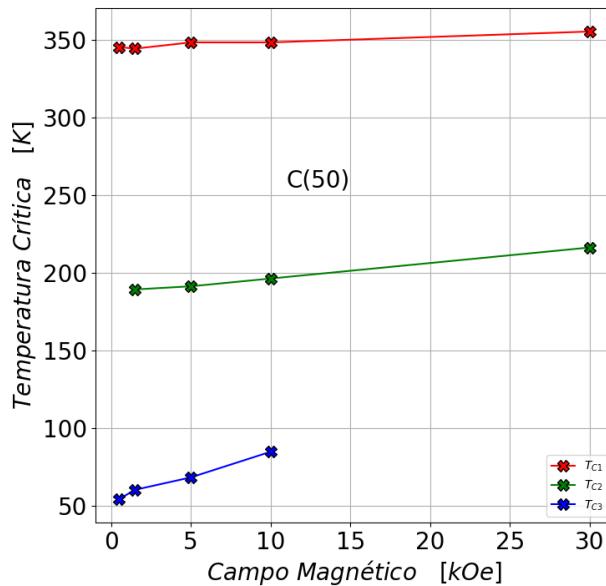


Figura 4.2: Incremento en las temperaturas de cambio de fase magnética con la intensidad del campo magnético aplicado durante el enfriamiento de la muestra C(50). Para campos magnéticos mayores a 10 kOe los dominios AFM se reducen por interacción con los mismos, reduciendo así la coexistencia de fases y generando una transición al estado FM a temperaturas más altas. Así se “ pierde” la transición de fases a temperaturas bajas.

Para las transiciones de fase magnética a altas temperaturas (345 K), las correspondientes a la parte del *composite* formada por LSMO, se observa de nuevo la tendencia a incrementarse la temperatura de transición para campos magnéticos mayores, desde $(344 \pm 1)\text{ K}$ para un campo magnético de 1.5kOe , hasta $(355 \pm 1)\text{ K}$ para un campo magnético de 30kOe . Esto representa una diferencia de 11 K con respecto a la diferencia de 13 K observada para la muestra LSMO “pura” en el capítulo anterior para las mismas intensidades de campo magnético.

En la transición a bajas temperaturas, el rango de estas variaciones abarca desde 60 K para un campo magnético de 1.5kOe hasta una temperatura de 85 K para un campo magnético de 10kOe . Notar que para campos magnéticos menos intensos (como el correspondiente a la medición a 0.5kOe), esta transición no llega a darse por completo dada la ausencia de un pico completo en la derivada de la magnetización.

Esta última transición se da a temperaturas menores a 50 K para campos magnéticos menores o iguales a 0.5 kOe , a diferencia de esta misma transición observada en el capítulo anterior para la muestra “pura” de LPCMO, donde en la **Figura (3.8)** puede observarse que la transición sí se da incluso para intensidades de campo magnético más bajas (hasta 75 Oe).

Este cambio en el comportamiento entre una muestra compuesta únicamente por LPCMO y el *composite* ahora analizado, puede deberse a que aunque todos los granos de LSMO se encuentren en su fase *FM* es posible que la intensidad de campo magnético externo no sea la suficiente para alinear todos los dominios, sacándolos de su orientación inicial que toman al magnetizarse espontáneamente. Así, la orientación azarosa de los dominios ferromagnéticos de la parte LSMO podrían estar generando un “campo de intercambio” o campo efectivo que logre apantallar parcialmente a las secciones de LPCMO del campo magnético externo, impidiendo así que terminen de alinearse todos los dominios correspondiente a este compuesto.

Al igual que con la muestra LPCMO, la transición de fases magnéticas a bajas temperaturas que presenta este *composite* (correspondiente a $(AFM + FM) - FM$) desaparece para campos magnéticos externos altos (30 kOe), evidenciado en la ausencia del pico correspondiente en la derivada de la magnetización con respecto a la temperatura. Esto se debe a que -como fue discutido para la muestra LPCMO en el capítulo anterior- para intensidades de campo mayores en la transición de fases magnéticas a temperaturas medias, se pasa de una fase paramagnética a la coexistencia de fases $AFM + FM$ con una prevalencia mayor de dominios alineados con el campo magnético externo, dejando una menor fracción de regiones *AFM* sin alinear, que varíen a temperaturas bajas generando el último cambio de fase. En otras palabras, la transición a temperaturas medias se convierte en algo más similar a una “*PM – FM*”, forzando a los dominios *AFM* fuera de su estado fundamental (espines antiparalelos), orientándolos directamente por interacción Zeeman con el campo magnético externo.

Además de esto último, otra tendencia observada en la muestra de LSMO que se mantiene en este *composite*, es la disminución en la pendiente de la magnetización alrededor del cambio de fase magnética a altas temperaturas. En otras palabras, se observa un cambio menos abrupto en la magnetización de la muestra con respecto a la temperatura para campos magnéticos más intensos. Esto puede verse en la disminución del valor absoluto de los mínimos en la derivada de esta cantidad expuesta en el recuadro de la **Figura (4.1)**, y se explica -al igual que para la muestra LSMO- con

una magnetización inicial mayor en la fase paramagnética para campos magnéticos altos (30 kOe) donde alcanza un valor de $(8.85 \pm 0.02) \text{ emu g}^{-1}$, con respecto a $(2.456 \pm 0.007) \text{ emu g}^{-1}$ para campos magnéticos medios (10 kOe).

A continuación se presentan las mediciones de la magnetización del Composite(50) en función del campo magnético aplicado en la **Figura (4.3)**. A primera vista, estas mediciones parecen apuntar a que la magnetización del *composite* se trata de una simple suma ponderada de las magnetizaciones de sus componentes.

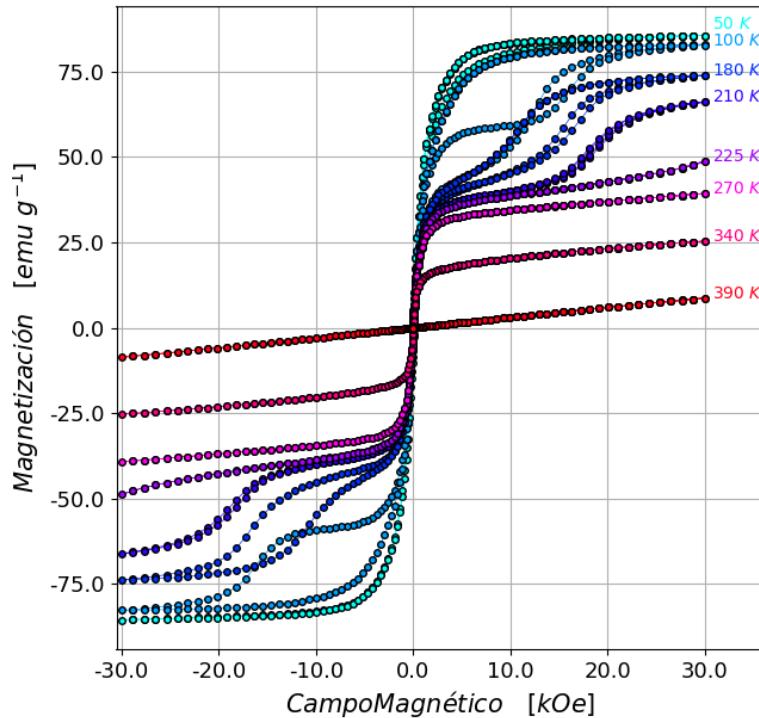


Figura 4.3: Magnetización (M) del C(50) en función del campo magnético externo aplicado (H) para diferentes temperaturas constantes. Se observan características comunes a las muestras LSMO y LPCMO. La magnetización de este material compuesto parece ser la suma ponderada de la magnetización de sus partes constituyentes. Se observa nuevamente a simple vista la histéresis y la irreversibilidad presentes en el sistema LPCMO, con la particularidad de que estos valores se encuentran sumados a la magnetización de la fase *FM* del sistema LSMO para temperaturas $T \leq 210 \text{ K}$.

A juzgar por la forma general de las curvas correspondientes a las mediciones a temperaturas desde 50 K a 210 K mostradas en la figura, que resultan similares a las curvas de histéresis de la muestra LPCMO mostrada en la **Figura (3.10)**, podría describirse la magnetización en función de campo magnético aplicado del C(50) como la magnetización de la muestra LPCMO montada sobre la magnetización de la muestra LSMO. Esto último resulta coherente considerando que la temperatura de Curie de esta última se encuentra por encima de las temperaturas de cambio de fase magnética del sistema LPCMO, por lo tanto para temperaturas mayores a 210 K (la más alta de los cambios de fase de la muestra LPCMO) la magnetización en función de campo magnético externo de este material compuesto viene dada casi exclusivamente por la alineación de los dominios ferromagnéticos de la parte LSMO. Más aún, es esperable que el valor de la magnetización de saturación para la curva a 330 K , para la cual la parte del compuesto LSMO se encuentra en fase *FM*, pero la fracción de LPCMO sigue siendo *PM*, sea igual a la mitad de la magnetización de saturación para la muestra LSMO a la misma temperatura (expuesta en la **Figura(3.3)**).

El último valor mencionado (ponderado con el porcentaje relativo mencionado en la sección anterior) es de $M_S^{\text{LSMO}}(330\text{ K}) \times 0.497 = (24.73 \pm 0.12)\text{ emu g}^{-1}$, mientras que el registrado para el *composite* es de $M_S^{\text{Comp}(50)} = (28.14 \pm 0.08)\text{ emu g}^{-1}$, al considerar también para el primer resultado la contribución paramagnética de la parte de LPCMO $M_S^{\text{LPCMO}}(330\text{ K}) \times 0.503 = (3.23 \pm 0.01)\text{ emu g}^{-1}$, el resultado esperado para el *composite* según esta hipótesis resulta en $(M_S^{\text{LSMO}} + M_S^{\text{LPCMO}})/2 = (27.96 \pm 0.06)\text{ emu g}^{-1}$.

A pesar de que este último intervalo no contiene el valor medido experimentalmente para el *composite*, sí es notorio que se encuentran en el mismo orden de magnitud. La diferencia entre el valor máximo esperable (28.02 emu g^{-1}) y el valor mínimo dentro del intervalo de confianza de la medición directa (28.04 emu g^{-1}) es tan solo de 0.02 emu g^{-1} .

La mezcla de los polvos en este material compuesto, tiene la misma respuesta en su magnetización ante la presencia de un campo magnético externo sin importar el sentido en el que este sea aplicado, al igual que como ocurre con los polvos que la forman por separado. Esto puede deberse a la orientación al azar de los ejes magnéticos privilegiados de cada grano (los cuales sí pueden presentar anisotropía magnetocrystalina), entonces todas esas contribuciones se cancelan para campos magnéticos bajos, y a medida que se aumenta la intensidad terminan alineándose con la dirección del campo magnético externo, sin coincidir finalmente en ninguna dirección privilegiada.

Otra característica que se mantiene entre la muestra LPCMO y este *composite* es la histéresis magnética presente en las curvas a temperaturas de 100 K a 210 K , expuesta en mayor detalle en la **Figura (4.4)**. De forma análoga al análisis realizado para la muestra LPCMO en el **Capítulo (3)**, entre estas temperaturas ocurre la separación de las ramas 5 y 2 del ciclo de histéresis, correspondientes a la segunda magnetización de la muestra para campos magnéticos externos positivos (aumentando desde 0 kOe hasta 30 kOe) y la primera desmagnetización de la muestra al reducir estos últimos.

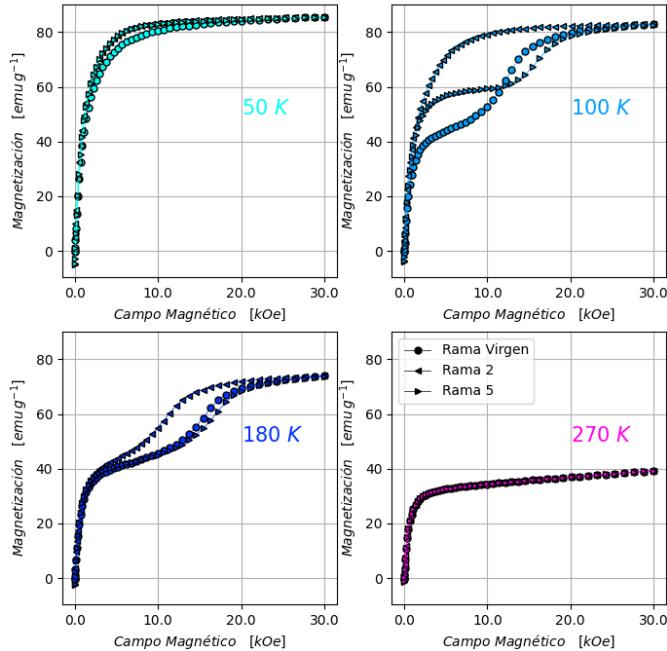


Figura 4.4: Cuadrante positivo del ciclo de histéresis de la C(50) incluyendo la rama virgen, la rama 2 y la rama 5. Se aprecia cómo se incrementa la histéresis magnética para temperaturas menores a 225 K .

También puede apreciarse la separación entre la rama virgen y la rama 5. Esto se observa para las curvas a temperaturas entre 100 K y 185 K . Esto último nuevamente es evidencia de la presencia de un proceso irreversible en la magnetización de la muestra LPCMO, y como este se mantiene en materiales compuestos que contengan esa misma sustancia en su composición.

En las curvas correspondientes a las temperaturas de 50 K a 180 K que se muestran por separado en la **Figura (4.4)** puede notarse cómo se separa la rama virgen (correspondiente a la primera magnetización de la muestra desde cero) de la rama 5 antes mencionada.

Para el caso de la curva a 50 K solo se observan dos ramas en el cuadrante positivo, la rama virgen y la rama 5. Esta última ha reducido significativamente su histéresis con respecto a la rama 2. La parte del C(50) formada por polvo de LPCMO, para temperaturas de 50 K ya ha transicionado completamente a su fase *FM*, y como fue discutido en el capítulo anterior, es debido a la convivencia de fases *FM – AFM* que se da la histéresis entre las ramas 5 y 2, con regiones *AFM* “cediendo” ante la suficiente intensidad de campo magnético y pasando a formar parte de las regiones alineadas con el campo magnético externo (como las *FM*), que resultan más duras magnéticamente y mantienen su magnetización incluso al bajar a valores de campo magnético aplicado para los cuales la magnetización era menor durante la subida.

En cuanto a los puntos de interés de las $M_T(H)$, puede observarse para la magnetización remanente (M_R) en la **Figura (4.5)** valores apreciablemente más altos que para las muestras de polvo LSMO y LPCMO separadas para todo el rango de temperaturas.

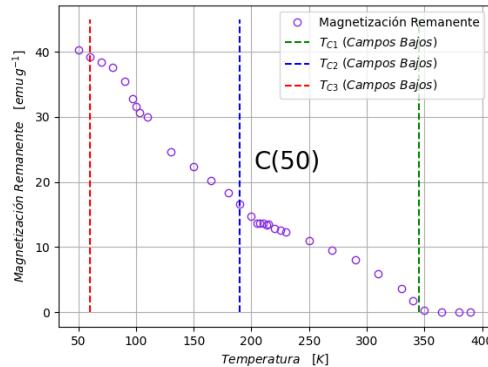


Figura 4.5: Magnetización remanente en función de la temperatura para las distintas fases magnéticas de la muestra *C(50)*.

La remanencia magnética en la mezcla resulta incluso mayor al promedio de las M_R

de las muestras LSMO y LPCMO, probando que las interacciones entre estas dos fases del *composite* generan en su magnetización efectos más allá de la simple aditividad, como ya se observó en el caso de las $M_T(H)$ de esta muestra.

Esta tendencia del *composite* a mantener una mayor magnetización se debe a la contribución de los campos magnéticos generados por las distintas fases en la muestra. En la región entre las temperaturas críticas 190 K y 60 K la fase LSMO se ordena en dominios *FM*, los cuales se alinean con el campo magnético externo.

Como se observó en el análisis de la **Figura (3.3)**, la contribución de la fase paramagnética de la fracción de LPCMO al campo magnético total al que se expone la parte que contiene LSMO, contribuye a la alineación de sus dominios *FM*, incrementando la magnetización total que alcanza la $C(50)$ y su resistencia a perderla una vez anulado el campo magnético externo.

El incremento en el valor de M_R conforme se disminuye la temperatura presenta las mismas subidas en las temperaturas críticas que para las manganitas que componen la mezcla. En el cambio de fases magnéticas a temperaturas altas tiene una forma similar a la observada para la muestra LSMO en la **Figura (3.5)**, mientras que los aumentos cerca de las T_{CS} correspondientes a la parte de LPCMO -aunque aparentemente presentan la misma concavidad- resultan mucho menos abruptos que los observados en la **Figura (3.12)**.

Esto último se debe a que cada transición de fase magnética representa una magnetización espontánea de una proporción menor del material en un *composite* que en los polvos por separado. El incremento en la magnetización por los cambios de fase a temperaturas medias y bajas se ve reducido debido a la saturación de la fracción de LSMO a altas temperaturas. Como se mencionó antes, una mayor magnetización durante el ciclo de $M(H)$ está correlacionado positivamente con una mayor remanencia, entonces un menor aumento en esa magnetización final implica un menor aumento en M_R al bajar la temperatura.

El campo coercitivo (H_C) registrado para la muestra $C(50)$ en la **Figura (4.6)** presenta una tendencia completamente distinta a la magnetización remanente y a los H_C de los polvos de LSMO y LPCMO por separado.

La intensidad del campo coercitivo para la $C(50)$ incrementa constantemente conforme se reduce la temperatura de la muestra.

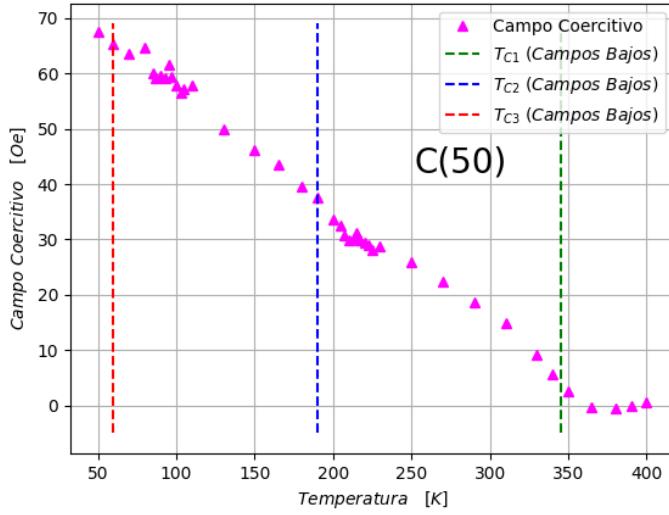


Figura 4.6: Aumento de la intensidad de campo magnético externo necesaria para anular completamente la magnetización de la C(50) en función de la temperatura de la muestra. Se observa un incremento constante en la intensidad conforme se reduce la temperatura, contrastando fuertemente con el registrado para la LPCMO por separado en la [Figura \(3.13\)](#).

Por un lado, el *composite* carece de un rango de temperaturas de máxima dureza por fuera de la temperatura mínima, como sí ocurre con la muestra LPCMO para temperaturas de 100 K a 200 K . Además, la muestra C(50) requiere de un campo magnético externo más intenso para anular su magnetización cerca de la temperatura mínima, por debajo de los 100 K , que la suma ponderada de los H_C para los polvos por separado a esa misma temperatura. En cambio, la dureza del *composite* resulta menor al promedio de la observada en los compuestos que la forman para el rango de temperaturas correspondiente a la coexistencia de fases magnéticas de la LPCMO (100 K - 200 K) y un poco por encima.

Para temperaturas mayores a los 250 K , el campo coercitivo de las $M(H)$ del Composite(50) resulta muy similar al de la muestra LSMO. Para ese rango de temperaturas, la fracción de LPCMO ya se encuentra en su fase *PM* y por lo tanto solo hace falta anular la magnetización espontánea de la fase *FM* de la LSMO.

4.1.2. Caracterización del efecto magnetocalórico

Al igual que para las muestras “puras” del capítulo anterior (LSMO y LPCMO), se explora a continuación el efecto magnetocalórico presente en el Composite(50). Nuevamente el análisis se realiza desde la perspectiva del cambio de entropía magnética (ΔS_M) en función de la temperatura para distintas variaciones de campo magnético externo, la cual se muestra en la **Figura (4.7)**.

Como para las muestras del capítulo anterior, esta variación fue calculada numéricamente a partir de las curvas de magnetización en función de campo magnético medidas, una porción de las cuales ya fueron expuestas en la **Figura (4.3)** y discutidas en la sección anterior.

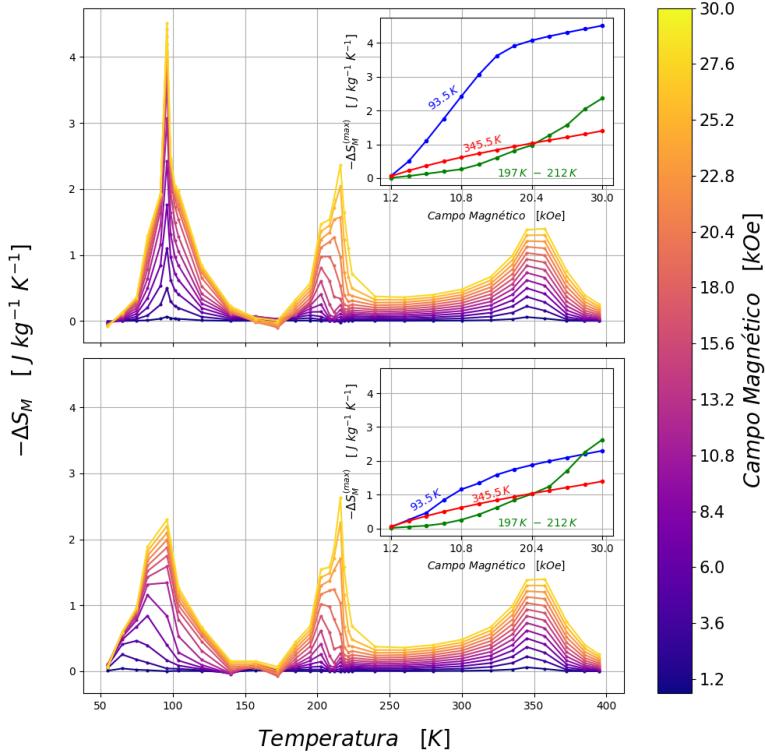


Figura 4.7: Comparación del cambio en la entropía magnética en función de la temperatura, para distintas variaciones de campo magnético. Abajo $-\Delta S_M$ para la rama virgen. Arriba para la rama 5. Se observan los tres picos de entropía correspondientes a los polvos por separado. Se distingue un aumento a aproximadamente el doble de su magnitud en el pico correspondiente a bajas temperaturas de la LPCMO, entre la magnetización en la rama virgen y en las subsiguientes en la rama 5.

Dentro de las características esperables para la entropía de la mezcla de polvos se encuentran, la presencia de los tres picos correspondientes a las dos muestras que lo componen así como la irreversibilidad ya observada en el pico correspondiente a la transición de fases magnéticas de la LCPMO para bajas temperaturas, donde el cambio de entropía incrementa al doble del valor durante la primera magnetización (rama virgen) para las siguientes aplicaciones de campo magnético (rama 5). Esto último se ve reflejado también en la dependencia de la máxima variación de entropía magnética en función del cambio de campo magnético aplicado, cantidad que se muestra y se compara para ambas ramas antes mencionadas, en los recuadros incluídos en la **Figura (4.7)**.

Sin embargo, el resultado más llamativo que se desea resaltar en esta sección se encuentra en la variación de entropía magnética obtenida entre el pico a temperaturas medias (200 K) de la LCPMO y el pico a altas temperaturas (350 K) de la LSMO.

Lo que se observa en esta región puede ser descrito como una “extensión” del EMC presente alrededor de los 200 K a temperaturas mayores a 250 K gracias a la influencia del EMC aportado por la LSMO.

Este aumento puede verse comparando los valores absolutos del cambio de entropía magnética (para un campo de 30 kOe), para la LCPMO $|\Delta S_M(260\text{ K})| = 0.27\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$ y para el Composite(50) $|\Delta S_M(260\text{ K})| = 0.36\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$, el valor obtenido en la muestra pura de LSMO es de $|\Delta S_M(260\text{ K})| = 0.52\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$. Resulta muy interesante la comparación de este resultado con la estimación que puede realizarse a partir de los resultados obtenidos para las muestras en polvo que forman el *composite*.

El valor obtenido a partir de la estimación es de $0.39\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$, que se encuentra dentro del orden del calculado directamente a partir de las mediciones experimentales para el Composite(50).

La forma propuesta para estimar o “fabricar” el cambio de entropía magnética para el *composite*, a partir de los resultados para la LSMO y la LCPMO, se basa en la suma ponderada de los ΔS_M de cada muestra, previamente normalizados por su propia masa:

$$-\Delta s_M^{\text{Comp}(50)} = - (0.497 \times \Delta s_M^{\text{LSMO}} + 0.503 \times \Delta s_M^{\text{LPCMO}}) \quad (4.1)$$

$$\text{con } \Delta s_M^{\text{LPCMO}} = \frac{\Delta S_M^{\text{LPCMO}}}{m_{\text{LPCMO}}} ; \quad \Delta s_M^{\text{LSMO}} = \frac{\Delta S_M^{\text{LSMO}}}{m_{\text{LSMO}}}$$

Donde la “*s*” minúscula refiere a entropía por unidad de masa.

Al utilizar el mismo método de estimación para otras temperaturas se obtienen $|\Delta S_M(120\text{ K})| = 0.76 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y $|\Delta S_M(300\text{ K})| = 0.51 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a comparación de los obtenidos directamente de las mediciones del *composite* $0.84 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y $0.48 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ respectivamente. Resulta llamativo que estos valores subestiman (y sobreestiman) al calculado por medios más directos en aproximadamente un 5%.

Este desacuerdo entre las estimaciones da pie a desarrollar un extensivo análisis sobre la forma “correcta” de abordar la comparación de variaciones de entropía magnética, cuando se tienen muestras “puras” (como la LSMO y LPCMO del capítulo anterior) y muestras compuestas por distintas proporciones relativas de ellas. Este análisis se desarrolla un poco más profundamente en el siguiente capítulo.

A continuación se explica el razonamiento detrás del modelo planteado para esta estimación.

La propuesta planteada para la estimación del $\Delta S_M^{\text{Comp}(50)}$ a partir de lo calculado para sus partes constituyentes, resulta físicamente intuitiva. Se puede plantear como la construcción de un *composite* “teórico”, con una dada proporción x de una de sus partes constituyentes y por ende $(1 - x)$ de la otra.

$$\Delta s_M^{\text{Comp}(x)} = x \Delta s_M^{\text{LSMO}} + (1 - x) \Delta s_M^{\text{LPCMO}} \quad (4.2)$$

Cada término contiene la información de la variación de entropía magnética por unidad de masa de un componente (LSMO o LPCMO), utiliza entonces la contribución intensiva de cada componente. De esta forma -y como se mostró en la **Ecuación (4.1)**- se consigue un valor estimado para la variación de entropía magnética por unidad de masa (es decir, el resultado final mostrado en la **Figura (4.7)**), a partir de los calculados utilizando las mediciones de muestras hechas de las sustancias que lo componen por separado.

Se desconocen las causas de las desviaciones de los valores esperados con respecto a los obtenidos experimentalmente, es posible que estas últimas desafíen la noción ideal de la aditividad de la entropía de dos sistemas entremezclados, o se rechace la hipótesis

sobre el impacto nulo de las nuevas interfasas generadas en un *composite*, al poseer polvos con distintas composiciones químicas y propiedades magnéticas sobre el EMC total presentado.

Es posible que falte considerar una fuente de entropía, como por ejemplo una entropía de mezcla de los sistemas, que contribuya en el cambio de entropía magnética. De hecho, reescribiendo la **Ecuación (4.2)** de la siguiente manera:

$$\text{Notar que: } x = \frac{m_{\text{LSMO}}}{m_{\text{Comp}(x)}} ; \quad m_{\text{Comp}(x)} = m_{\text{LSMO}} + m_{\text{LPCMO}}$$

$$\begin{aligned} \Delta s_M^{\text{Comp}(x)} &= x \Delta s_M^{\text{LSMO}} + (1 - x) \Delta s_M^{\text{LPCMO}} \\ &= \frac{m_{\text{LSMO}}}{m_{\text{Comp}(x)}} \Delta s_M^{\text{LSMO}} + \left(\frac{m_{\text{Comp}(x)}}{m_{\text{Comp}(x)}} - \frac{m_{\text{LSMO}}}{m_{\text{Comp}(x)}} \right) \Delta s_M^{\text{LPCMO}} \\ &= \frac{1}{m_{\text{Comp}(x)}} [m_{\text{LSMO}} \Delta s_M^{\text{LSMO}} + m_{\text{LPCMO}} \Delta s_M^{\text{LPCMO}}] \\ \implies m_{\text{Comp}(x)} \Delta s_M^{\text{Comp}(x)} &= m_{\text{LSMO}} \Delta s_M^{\text{LSMO}} + m_{\text{LPCMO}} \Delta s_M^{\text{LPCMO}} \\ \implies \Delta S_M^{\text{Comp}(x)} &= \Delta S_M^{\text{LSMO}} + \Delta S_M^{\text{LPCMO}} \end{aligned} \quad (4.3)$$

puede verse por la Ecuación (4.3), que la hipótesis detrás de este método de estimación es efectivamente que el cambio de entropía del sistema mezclado resulta de la suma de los cambios de entropía de cada componente por separado. Se asume que estas son las únicas fuentes de entropía del sistema, es decir, no se consideran entropías de mezcla en esta estimación.

Otra cualidad a destacar de la **Figura (4.7)** es la aparición de una “meseta” entre los picos antes mencionados, la cual resulta independiente de la etapa de magnetización en la cual se encuentra la muestra ya que aparece idéntica para las ramas 1 y 5. Este tipo de resultado se asemeja a uno de los objetivos más buscados en el estudio del EMC y en el desarrollo de materiales magnetocalóricos, el cual es la obtención de un gran cambio de entropía magnética con una campana alrededor de temperatura ambiente, y se busca que la campana sea lo suficientemente ancha para que el efecto funcione en un rango amplio de temperaturas.

La progresión ideal desde una campana llevada al límite da como resultado una región con forma de meseta, implicando un cambio de entropía magnética independiente de la temperatura dentro de esa zona. Esta forma es deseable particularmente para ciclos Ericsson de refrigeración magnética activa [40].

Un ejemplo reciente y exitoso se encuentra en el trabajo de Yong Li, Liang Qin y Xiaofei Zhang de 2022 [41], donde describen el efecto obtenido como en “forma de mesa” y a temperatura ambiente. Esto fue logrado a partir de una aleación de manganeso, cobre y germanio dopada con gadolinio ($MnCu_{1-x}Gd_xGe$) que presenta dos cambios de fases magnéticas cercanos en temperatura, obteniendo un valor máximo de cambio de entropía magnética $|\Delta S_M| = 2.6 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a temperaturas entre 275 K y 325 K para una variación de campo magnético aplicado de 50 kOe . Otro ejemplo reciente se ve en el trabajo de S. Kavita *et. al.* también de 2022 [42], donde obtienen una curvas de $|\Delta S_M|$ con un pico que se ensancha asimétricamente a medida que se incrementa el campo magnético aplicado, llegando a un $|\Delta S_M|$ relativamente constante (alrededor de $20 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$) para temperaturas de entre $180 \text{ K} - 200 \text{ K}$ al exponer la muestra a un campo magnético de 70 kOe .

4.2. Composite (20) / C(20) y Composite (80) / C(80)

Con el fin de explorar las características del EMC en sistemas compuestos similares al C(50) analizado en la sección anterior, se generaron más sistemas a partir de los compuestos base de este trabajo. Se mezclaron los polvos de LSMO y LPCMO en dos nuevos *composites* con distintas proporciones, el Composite(20) y el Composite(80).

La motivación tras la elaboración de estos *composites* se encuentra en la pregunta de cómo afecta al EMC si se favorece la contribución relativa de uno de los compuestos por sobre el otro, en términos de masa:

$$m_{\text{LSMO}} = x \times m_{\text{comp}}$$

$$m_{\text{LPCMO}} = (1 - x) \times m_{\text{comp}}$$

donde x toma valores de 0 a 1 representando la proporción de LSMO en masa en el *composite*. Particularmente, por lo visto en la derivada ($\frac{\partial M}{\partial T}|_H$) en la **Figura (4.1)** se contempló la posibilidad de aumentar la intensidad de la transición de fase magnética a temperaturas medias (200 K) para campo magnéticos menores a 30 kOe .

Se buscó así mejorar la formación de la “meseta” entre los picos a temperaturas medias y altas de ΔS_M mencionada en la sección anterior. Para ello, se mezclaron los polvos intentando favorecer la influencia de las transiciones de fase magnética del compuesto LPCMO, específicamente la que se produce alrededor de los 200 K. Esta mezcla en particular es la denominada Composite(20).

El C(20) consiste de una muestra de $(38.5 \pm 0.1) mg$, extraída de una mezcla de polvos de las mismas LSMO y LPCMO en bulk que para el C(50). La mezcla -de una masa total de $(452.2 \pm 0.1) mg$ - se compone de $(92.4 \pm 0.1) mg$ de LSMO y $(359.8 \pm 0.1) mg$ de LPCMO, representando proporciones relativas del $(20.43 \pm 0.02)\%$ y $(79.57 \pm 0.02)\%$ respectivamente.

La tercera y última muestra generada a partir de la mezcla de los compuestos básicos del capítulo anterior (LSMO y LPCMO) es la denominada “Composite (80)”, que -siguiendo la nomenclatura de este capítulo- se buscó que esté compuesta de un 80% LSMO y el resto de LPCMO.

Esta muestra busca ampliar el rango de proporciones relativas de polvos exploradas, por ese motivo se decidió crear y estudiar un *composite* cuya composición fuera mayoritariamente LSMO, en complemento al Composite(20).

La muestra tiene una masa de $(42.6 \pm 0.1) mg$, extraída de una mezcla mayor de masa $(1.335 \pm 0.001) g$. Esta última está formada por $(1.068 \pm 0.001) g$ de LSMO y $(0.267 \pm 0.001) g$ de LPCMO, que representan un $(80.00 \pm 0.01)\%$ y $(20 \pm 0.01)\%$ de la masa total respectivamente.

4.2.1. Caracterización magnética

Al igual que para las muestras anteriores se realizaron mediciones de la magnetización (momento magnético medido y normalizado por la masa de la muestra) en función de la temperatura, como se muestra en la **Figura (4.8)** y en la **Figura (4.10)**, y en función del campo magnético externo aplicado, como se muestra en la **Figura (4.12)** y en la figura **Figura (4.14)**.

Observando las derivadas de la magnetización en función de la temperatura en el recuadro de la **Figura (4.8)**, se observó una mejora parcial de alrededor del 29% y 42% para campos magnéticos de 10 kOe y 30 kOe, en la intensidad de la transición a temperaturas medias con respecto a la observada en la muestra C(50).

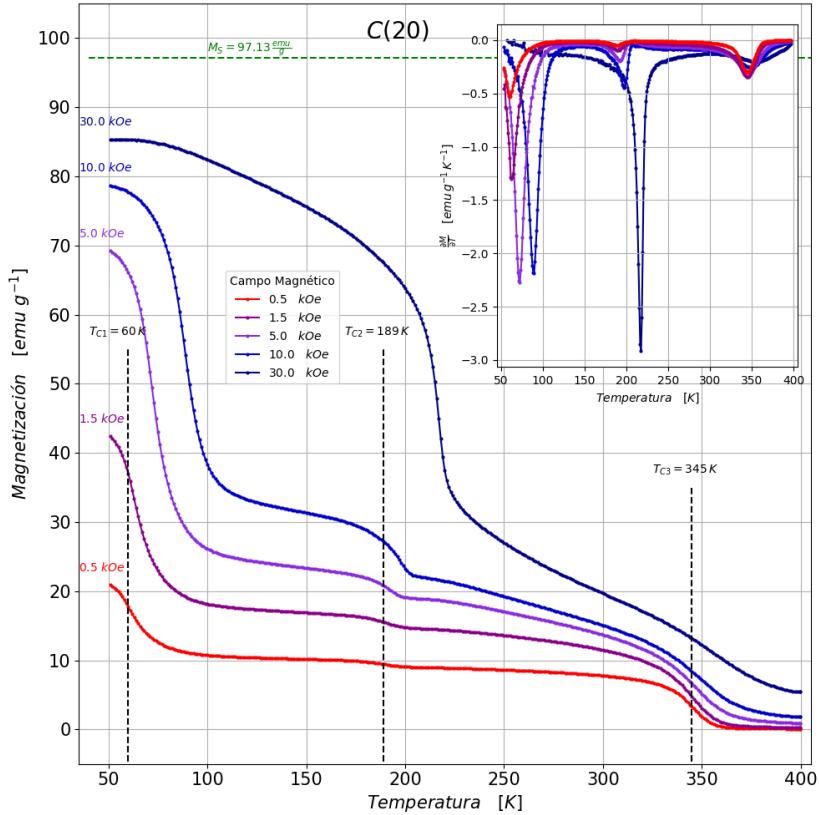


Figura 4.8: Magnetización en función de la temperatura para distintos valores de campos magnético aplicado, para el Composite(20). Se observan, al igual que para el Composite(50) la presencia de las tres transiciones de fase magnética. Se nota también que las transiciones correspondientes a la parte de LPCMO del composite resultan más abruptas que en la muestra más balanceada. Esto último explica que la magnetización, y posterior saturación, de la muestra se den en mayor proporción en temperaturas menores a 250 K , donde la mayor parte de su masa (compuesta por LPCMO) se magnetiza espontáneamente.

La transición de fases magnéticas a temperaturas medias resulta significativamente más abrupta para campos magnéticos externos de 10 kOe y 30 kOe . Los valores de la variación de la magnetización con respecto a la temperatura ($(\frac{\partial M}{\partial T})_H$) en este punto crítico pasan de tomar valores de $0.34 \text{ emu g}^{-1} \text{K}^{-1}$ y $2.05 \text{ emu g}^{-1} \text{K}^{-1}$ a $0.44 \text{ emu g}^{-1} \text{K}^{-1}$ y $2.92 \text{ emu g}^{-1} \text{K}^{-1}$ respectivamente. Para el caso de 5 kOe el incremento del valor absoluto de los mínimos de la derivada es mucho menor con respecto a los antes mencionados, pasando de un valor de $0.17 \text{ emu g}^{-1} \text{K}^{-1}$ a $0.20 \text{ emu g}^{-1} \text{K}^{-1}$.

A pesar del incremento sustancial en la proporción relativa de LPCMO en la muestra con respecto al Composite(50), esta transición no se vio significativamente favorecida para campos bajos ($H \leq 5 \text{ kOe}$), de hecho esta se volvió menos abrupta para los casos de 1.5 kOe y 0.5 kOe .

Si realizamos este mismo análisis para la transición de fase magnética a bajas temperaturas, podemos ver que este último resulta más abrupto en comparación a su presencia en el Composite(50). A diferencia del cambio de fases discutido antes, la derivada de la magnetización ($\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H$) sí presenta valores absolutos mayores para la muestra Composite(20) con respecto a la Composite(50) consistentemente para todos los campos magnéticos aplicados. La única excepción a esto, es el caso donde la temperatura de la muestra es reducida bajo la influencia de un campo magnético externo de 30 kOe , donde ya no puede hablarse de una transición de fases a temperaturas bajas debido a que ambas partes de la muestra se encuentran saturadas en un ordenamiento *FM* desde temperaturas más altas. Como fue discutido en el **Capítulo (3)** para la LPCMO, esto puede explicarse con la coexistencia de fases *FM* y *OC (AFM)* que se da a temperaturas por debajo de los 200 K .

Al estar este *composite* formado mayoritariamente en masa por LPCMO, resulta intuitivo pensar que, como se ha mencionado previamente en esta sección, la mayor parte del proceso de magnetización se da en el rango de temperaturas que comprende los cambios de fase asociados a este compuesto.

Dicho de otra forma, una *mayor* proporción de la muestra (aproximadamente el 80%) cambia de fase al bajar su temperatura en comparación al Composite(50). Bajo esta hipótesis tendría sentido que resulte más abrupto el cambio de fases al reducir la temperatura, independiente del campo magnético aplicado.

Esto último por sí solo no resulta una explicación del todo satisfactoria para los valores de $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H$. Como se mencionó justo antes, la transición de fases magnéticas que se da a 193 K , no resulta más abrupta a la del Composite(50) para todos los campos magnéticos aplicados, como sí sucede para la transición de fases magnéticas a temperatura 62 K .

La formación y coexistencia de dos fases magnéticas, una ferromagnética y otra antiferromagnética, puede suponer un “freno” a la magnetización del material. Los dominios correspondientes a la fase *OC (AFM)* no contribuyen a esta cantidad ya que los momentos magnéticos de sus electrones se encuentran antiparalelos.

La competencia entre estos dos estados fundamentales de magnetización es altamente no trivial. La proporción relativa de los dos tipos de dominios en la muestra no resulta directamente proporcional a la intensidad de campo magnético externo de una forma sencilla. Mediciones magnéticas de la manganita $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (con x cercano a 0.5) [31], revelan que la energía de estos dos estados es muy similar. Resultados teóricos [43] concuerdan con que la inclusión de algún grado de desorden en el sistema produce la frustración de un estado homogéneo.

La inconsistencia en el aumento de $\frac{\partial M}{\partial T}|_H$ durante la transición a la separación de fases, puede explicarse por la inhomogeneidad de este estado. La pequeña diferencia entre las energías de los ordenamientos *FM* y *OC(AFM)* provoca que el sistema no experimente un ordenamiento definitivo, y la aplicación de un campo magnético externo puede dejarlo en un estado metaestable (el de mayor energía de los dos).

Así, la variación de la magnetización cuando el sistema llega a esta coexistencia de fases no será trivialmente proporcional al campo magnético externo aplicado.

En resumen, el solo hecho de contener una mayor proporción de LPCMO no produce directamente un cambio de fase con magnetización más repentina que para la muestra C(50). No se obtiene directamente una transición de fase magnética más sensible a los mismos campos magnéticos aplicados debido a la complejidad de la separación de fases.

En acuerdo con el *composite* analizado en la sección anterior, este también presenta la característica de que las temperaturas de los cambios de fase magnética aumentan conforme se aumenta el campo magnético externo, como se muestra en la **Figura(4.9)**.

Se registran variaciones máximas de $(29 \pm 1) K$, $(28 \pm 1) K$ y $(10 \pm 1) K$ para los cambios de fase a temperaturas bajas, medias y altas respectivamente.

Se observan también distinciones con respecto al C(50) en la transición de fase magnética a bajas temperaturas correspondientes la LPCMO.

En primer lugar y a diferencia con la muestra de la sección anterior, la transición (*FM + OC(AFM)*) – *FM* logra darse a una temperatura mayor que en la muestra C(50), incluso ante campos magnéticos externos bajos. Puede verse en el recuadro de la **Figura (4.8)**, en la curva medida para un campo magnético aplicado de $0.5 kOe$ que el pico correspondiente a esta transición está “completo”, a diferencia de lo observado en la **Figura (4.1)**.

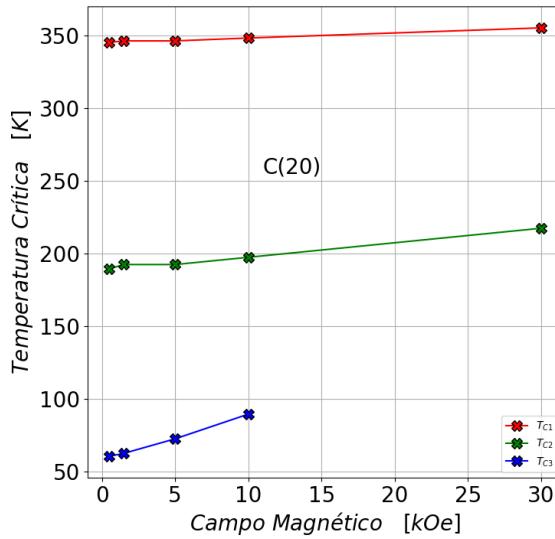


Figura 4.9: Incremento en las temperaturas de transiciones de fase magnéticas en función del campo magnético externo aplicado. Las transiciones correspondientes a la LPCMO incrementan de $(60 \pm 1) K$ a $(89 \pm 1) K$ y de $(189 \pm 1) K$ a $(217 \pm 1) K$. La de la LSMO pasa de $(345 \pm 1) K$ a $(355 \pm 1) K$.

En contraste a esta última muestra, se presenta la magnetización en función de la temperatura para el Composite(80) en la **Figura (4.10)**.

Resulta interesante que en la magnetización en función de la temperatura para este *composite*, se observa en el recuadro de la **Figura (4.10)** una “redistribución” en la intensidad con la cual se dan los distintos cambios de fase magnética en comparación la muestra complementaria C(20).

La mayor proporción de masa de LSMO en la muestra *C*(80) resulta en una transición de fase magnética a altas temperaturas más abrupta en comparación a la *C*(50) y la *C*(20). A diferencia de la *C*(20), los valores de $\frac{\partial M}{\partial T}|_H$ en la temperatura crítica resultan consistentemente mayores a los de la *C*(50) para cada campo magnético aplicado.

Esto apunta a que una proporción mayor de LSMO en el *composite* tiene una correlación más directa con un incremento en la intensidad del cambio de fase, al tratarse de una transición simple *PM – FM* a diferencia de la transición a una coexistencia de fases que presenta la LPCMO.

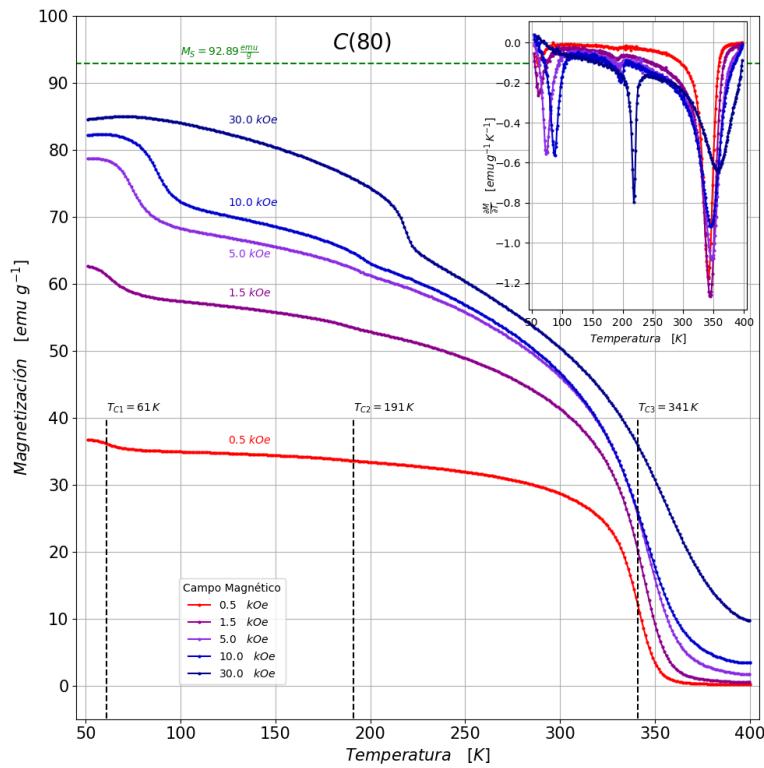


Figura 4.10: Magnetización en función de la temperatura para distintos campos magnéticos aplicados, para la muestra C(80). Se observa una redistribución en la intensidad de la variación de la magnetización al enfriar la muestra en comparación a la C(20).

Con esta muestra pueden observarse tendencias comunes a todos los *composites* de este trabajo, relacionadas a las transiciones de fase magnéticas presentes y heredadas de las muestras en polvo que los conforman.

Una característica común entre *composites* tiene que ver con el comportamiento del cambio de fase a temperaturas medias (193 K) correspondiente a la parte de LPCMO que conforma el material. Esta es la transición entre la fase paramagnética y la coexistencia de fases ferromagnética y antiferromagnética de esta manganita, la tendencia de la magnetización del *composite* durante este cambio de fases nos habla de una resistencia a que todos los dominios correspondientes a esas dos fases coexistentes se alineen con el campo magnético externo aplicado.

4.2. Composite (20) / C(20) y Composite (80) / C(80)

En todos los *composites* se observa que para campos magnéticos altos ($\geq 10 \text{ kOe}$), la magnetización durante este cambio de fase resulta mucho más brusca en comparación a campos magnéticos menos intensos. Esto puede deberse al orden antiferromagnético presente, que corresponde a una fase de orden de carga. Los dominios correspondientes a esta última, al tener sus momentos magnéticos ordenados de forma antiparalela, no contribuyen a la magnetización total de la muestra.

Cuando el campo magnético externo es lo suficientemente intenso durante este cambio de fase, es posible que la población de dominios *FM* supere a la de *AFM*, alineándose así con el campo magnético y contribuyendo de forma mucho más significativa a la magnetización total.

Además, esta última transición de fases magnéticas solo comienza a ser apreciable (en términos de $\frac{\partial M}{\partial T}|_H$) para campos magnéticos mayores a 0.5 kOe , mientras que la transición de fases magnéticas a bajas temperaturas (también correspondiente a la *LPCMO*) desaparece para campos magnéticos altos debido a que la muestra alcanza su máxima saturación a temperaturas más altas, poblando completamente de dominios ferromagnéticos que terminan dominando en la coexistencia por sobre los antiferromagnéticos.

Las tres transiciones de fase de la C(80) ocurren a temperaturas cada vez más altas para intensidades mayores de campo magnético externo aplicado, al igual que con el resto de *composites* y como se muestra en la **Figura (4.11)**.

Se observa también que la temperatura correspondiente al cambio de fase de la *LPCMO* a temperaturas medias se mantiene igual independientemente de la proporción de *LSMO* en cada *composite*. Se exponen los valores de proporción de masa de *LSMO* en las muestras y las temperaturas críticas registradas a campo bajo (0.5 kOe) en la **Tabla (4.2)**.

$\%LSMO$	$T_C \text{ [K]}$
20.4	189 ± 1
49.7	190 ± 1
80	191 ± 1

Tabla 4.2: Independencia en el valor de la temperatura crítica del cambio de fase magnética *PM – OC(AFM)* y la proporción de *LSMO* en los *composites*.

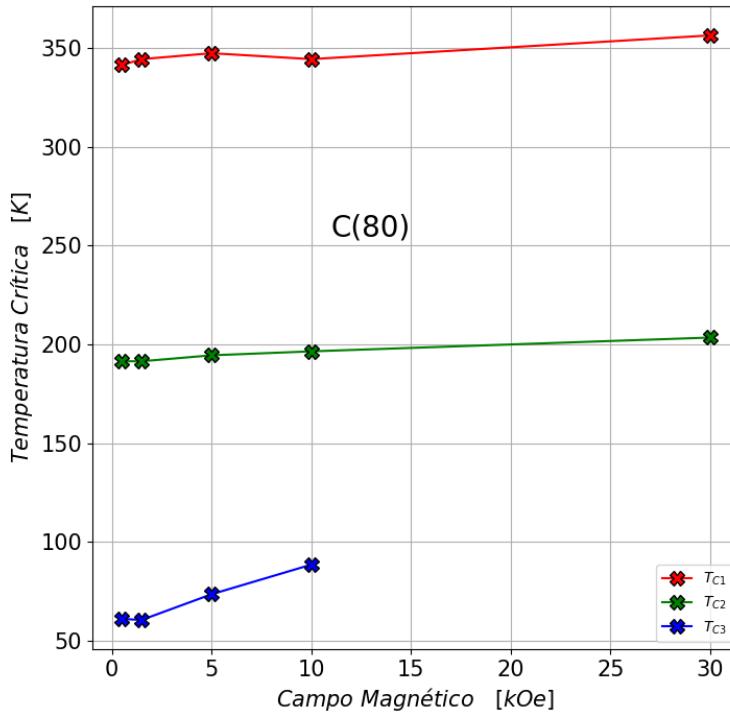


Figura 4.11: Incremento en las temperaturas de transiciones de fase magnéticas en función del campo magnético externo aplicado. Las transiciones correspondientes a la LPCMO incrementan de $(61 \pm 1) K$ a $(88 \pm 1) K$ y de $(191 \pm 1) K$ a $(218 \pm 1) K$. La de la LSMO pasa de $(341 \pm 1) K$ a $(356 \pm 1) K$.

En cuanto a la respuesta de estos *composites* ante campos magnéticos externos a temperaturas constantes, que pueden verse en las **Figuras (4.12)** y **(4.14)**, se observa una tendencia general similar a la del Composite(50). Se presentan aspectos comunes a las curvas de histéresis de las muestras LSMO y LPCMO.

En la muestra C(20) se observa para temperaturas superiores a $340 K$ la respuesta lineal de la magnetización. Para temperaturas menores se observa la magnetización espontánea de la fracción de la muestra que contiene LSMO, particularmente en la $M(H)$ a $340 K$ se observa la saturación con aproximadamente un 20% de su masa en fase *FM*.

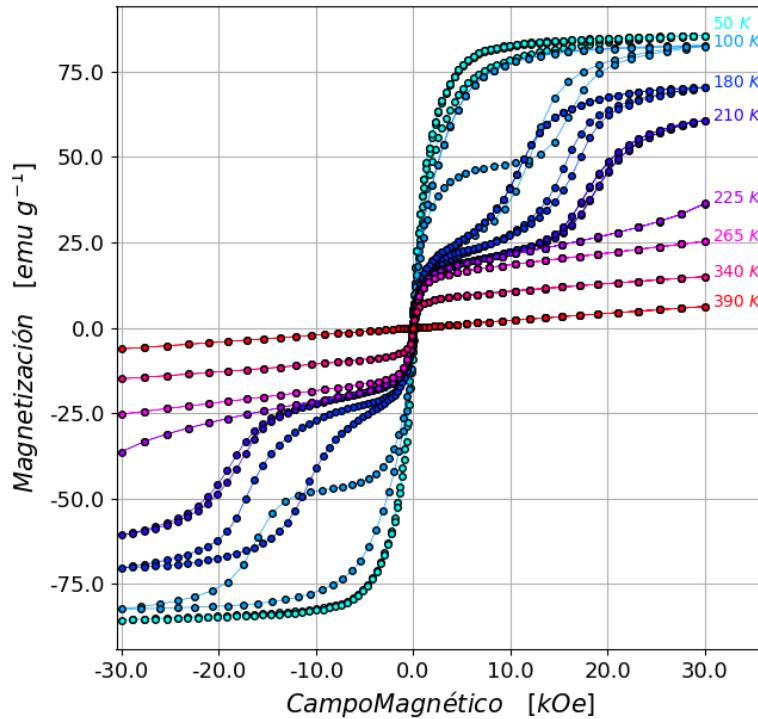


Figura 4.12: Magnetización (M) en función de campo magnético (H) para diferentes temperaturas para la muestra C(20). Se observa para temperaturas mayores a 340 K la dependencia lineal con el campo magnético de las fases *PM*, el ordenamiento *FM* de la LSMO para temperaturas iguales o menores a 340 K y la convivencia de fases *FM* – *OC(AFM)* y posterior transición a *FM* completa de la fracción de LPCMO montada sobre el valor de saturación para la LSMO para temperaturas menores o iguales a 210 K.

La saturación de la muestra a esta temperatura (y expuesta a un campo magnético de 30 kOe) resulta de $M_S^{Comp(20)}(325\text{ K}) = (17.19 \pm 0.04)\text{ emu g}^{-1}$, valor que excede significativamente a la contribución esperada para la proporción de LSMO, cuya magnetización de saturación para la misma temperatura y campo magnético se registró en $M_S^{LSMO}(325\text{ K}) \times 0.204 = (10.63 \pm 0.05)\text{ emu g}^{-1}$.

Si se considera también la contribución paramagnética de la fracción de LPCMO (estimada a través de su medición en la muestra pura), con un valor de $M_S^{LPCMO}(330\text{ K}) \times 0.796 = (5.07 \pm 0.02)\text{ emu g}^{-1}$, el valor esperado para la saturación

del Composite(20) con su fracción LSMO en fase ferromagnética y su fracción LPCMO en fase paramagnética queda $M_S^{Comp(20)}(325\text{ K}) = (15.70 \pm 0.50)\text{ emu g}^{-1}$. La estimación de la magnetización del Composite(20), basada en la suma ponderada de los sistemas, subestima el valor medido.

La suma directa de la magnetización de las muestras LSMO y LPCMO ignora el efecto que tiene el campo magnético generado por la primera en la segunda.

La fracción de LSMO en el *composite*, se encuentra completamente en su fase *FM*. La fracción de LPCMO está expuesta a un campo magnético efectivo que incluye al campo magnético externo y la contribución de la magnetización de la fracción de LSMO. Así, más momentos magnéticos de la fase *PM* de la fracción de LPCMO en la muestra pueden alinearse con ese campo efectivo, lo cual explica la diferencia entre la magnetización de saturación estimada y la medida.

Se muestran en la **Figura (4.13)** la dependencia de la histéresis de la C(20) con la temperatura.

Se aprecia la separación entre las ramas 2 y 5 por la remanencia magnética de las fases *FM* de la LSMO y LPCMO a temperaturas menores a 210 K .

También se aprecia la separación entre la rama virgen y la rama 5 a temperaturas de alrededor de 100 K . Durante la primera magnetización (rama virgen), el sistema puede estar pasando por un estado de mayor población de dominios *AFM*, lo cual explica el “escalón” más bajo que la rama 5 observado para campos magnéticos menores a 10 kOe . Luego, y al igual que para la C(50) el sistema sufre un proceso irreversible, que produce que todas las siguientes magnetizaciones (rama 5) pasen por valores de magnetización más altos para los mismos valores de campo magnético aplicado. Aunque se desconoce la naturaleza exacta de este proceso, se cree que una de sus consecuencias es la ampliación de dominios ferromagnéticos en la coexistencia de fases correspondiente a la LPCMO.

Las curvas de histéresis para el *composite* complementario, expuestas en la **Figura (4.14)** presentan una forma muy similar al registrado para el polvo de LSMO separado, característica que resulta esperable dada la alta proporción que esta manganita representa en todo el material.

Al igual que como fue observado en los *composites* C(20) y C(50), las $M_T(H)$ a temperaturas superiores a los 340 K presentan la respuesta paramagnética del

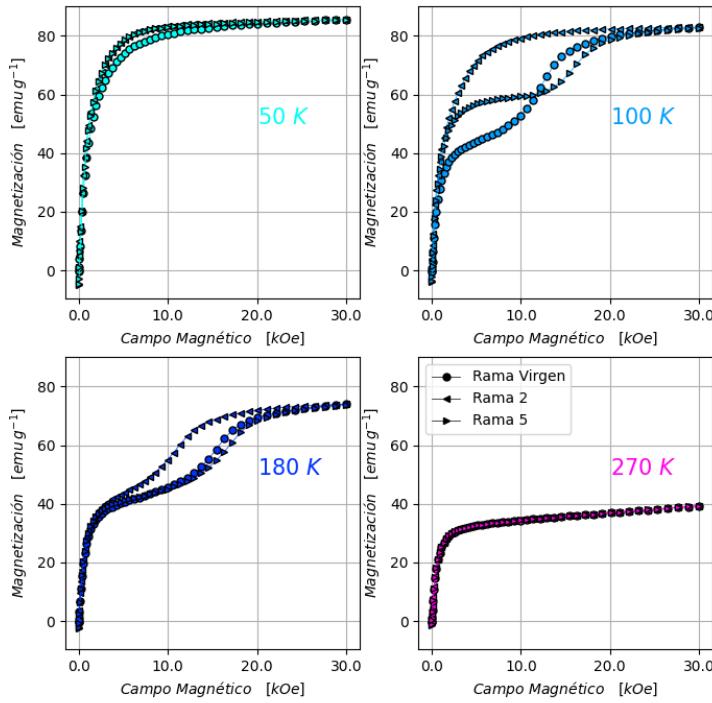


Figura 4.13: Cuadrante positivo del ciclo de histéresis de la C(20) incluyendo la rama virgen, la rama 2 y la rama 5. El comportamiento de la $M(H)$ para temperaturas menores a 270 K resulta análogo al de las $M(H)$ de la muestra LPCMO, montadas sobre la magnetización aportada por la parte de LSMO saturada en el *composite*.

Composite(80). Para temperaturas menores, pero mayores a 210 K , el perfil se observa principalmente ferromagnético, dado que en este rango de temperaturas, la fracción de LSMO se encuentra en esa fase.

El valor de la magnetización de saturación registrado para una temperatura de 300 K bajo un campo magnético de 30 kOe es de $M_{300\text{ K}}^{\text{comp}(80)} = (52.19 \pm 0.48)\text{ emu g}^{-1}$. Estimando la contribución de la parte del *composite* formada por polvo de LSMO como un 80% de la saturación registrada para la muestra por separado se obtiene: $M_{300\text{ K}}^{\text{LSMO}} = (48.61 \pm 0.23)\text{ emu g}^{-1}$.

Si se agrega a este último valor la estimación de la contribución paramagnética

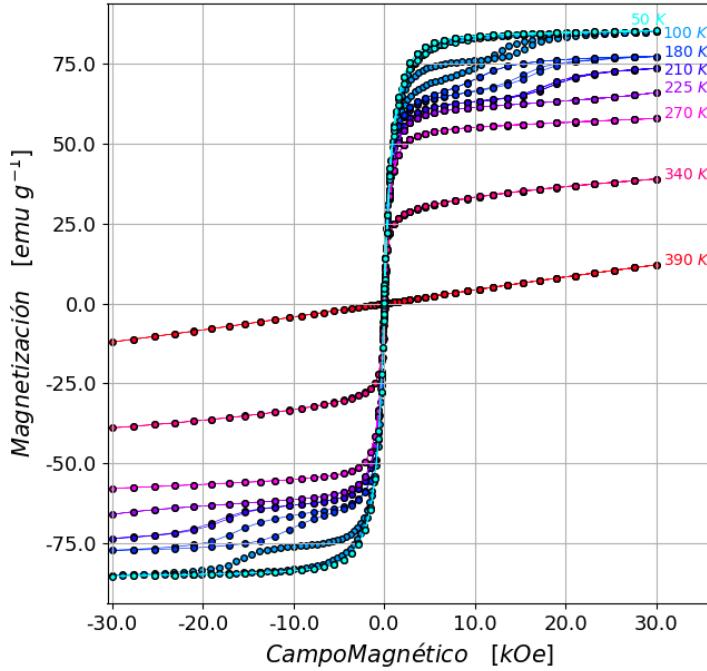


Figura 4.14: Curvas de magnetización (M) en función del campo magnético externo aplicado (H) para diferentes temperaturas constantes.

de la fracción de LPCMO, cuyo valor es de $M_{300\text{K}}^{\text{LPCMO}} = (1.80 \pm 0.03) \text{ emu g}^{-1}$, se obtiene una estimación para la magnetización del *composite*, a partir de las mediciones de magnetización de sus partes constituyentes con un valor de $M_{300\text{K}}^{\text{estimada}} = (50.42 \pm 0.23) \text{ emu g}^{-1}$. Este último intervalo subestima el valor medido para el Composite(80) en hasta un 4.7%.

Nuevamente, este desacuerdo entre resultados se debe a las interacciones entre las fases magnéticas de los distintos compuestos del *composite*. La fase *FM* saturada de la LSMO contribuye a la alineación de una mayor proporción de la fase *PM* de la fracción de LPCMO con el campo magnético total. Este campo magnético efectivo no es considerado al realizar la estimación como una suma ponderada de las magnetizaciones de forma independiente.

Se realiza el mismo análisis para la magnetización de la muestra a 50 K, a esta temperatura todos los compuestos del *composite* se encuentran en su fase ferromagnética.

4.2. Composite (20) / C(20) y Composite (80) / C(80)

Se midió la magnetización a la cual la C(80) satura bajo la acción de un campo magnético externo de 30 kOe : $M_{50K}^{comp(80)} = (85.78 \pm 0.79)\text{ emu g}^{-1}$. Nuevamente, se compara con el valor estimado para la magnetización del sistema, utilizando los valores medidos para la magnetización de los polvos de LSMO y LPCMO por separado y pesados por el porcentaje que cada uno representa en el *composite*:

$$M_{50K}^{LSMO} = (67.24 \pm 0.31)\text{ emu g}^{-1} \text{ y } M_{50K}^{LPCMO} = (18.55 \pm 0.36)\text{ emu g}^{-1}, \text{ y la magnetización estimada para la C(80) resulta en } M_{50K}^{\text{estimada}} = (85.79 \pm 0.47)\text{ emu g}^{-1}.$$

En este caso, el intervalo predicho se encuentra completamente contenido en el rango de valores asociados a la medición directa de la magnetización de la muestra. Resulta razonable que la estimación funcione mejor para estas condiciones. Dado que todas las partes del *composite* se encuentren en su fase *FM* y cerca al valor de saturación para 0 K , hay una menor población de momentos desordenados que puedan llegar a alinearse por medio de interacción con otros dominios, incrementando la magnetización total por encima de la estimada por este método.

Se muestra en la **Figura (4.15)** la dependencia de las curvas $M_T(H)$ con la temperatura de la muestra durante el ciclo de magnetización.

Se observa el mismo comportamiento derivado de la coexistencia de fases del sistema LPCMO y la saturación *FM* del LSMO. Al igual que con el resto de *composites*, se observa la separación de las ramas 2 y 5 para temperaturas menores o iguales a 180 K correspondiente a la fracción de LPCMO, y la separación de la rama virgen de la rama 5 a temperaturas cercanas a 100 K .

Se observa la misma tendencia en el ciclo de histéresis que para los otros dos *composites*, donde la primera magnetización (rama virgen) alcanza valores menores que las siguientes (rama 5) para campos magnéticos menores a 10 kOe . Para campos magnéticos más intensos es la primera magnetización la que supera a la rama 5 hasta que ambas se encuentran en la saturación para un campo magnético de 30 kOe . Estas características resultan mucho menos presente a comparación del Composite(50) y el Composite(20) que contienen una mayor proporción LPCMO.

Se ha visto en este último capítulo la complejidad que surge a partir de la combinación de sistemas magnéticos bien diferenciados. Se vieron las limitaciones de estimar las propiedades magnéticas del *composite* considerando solo aditividad de los momentos

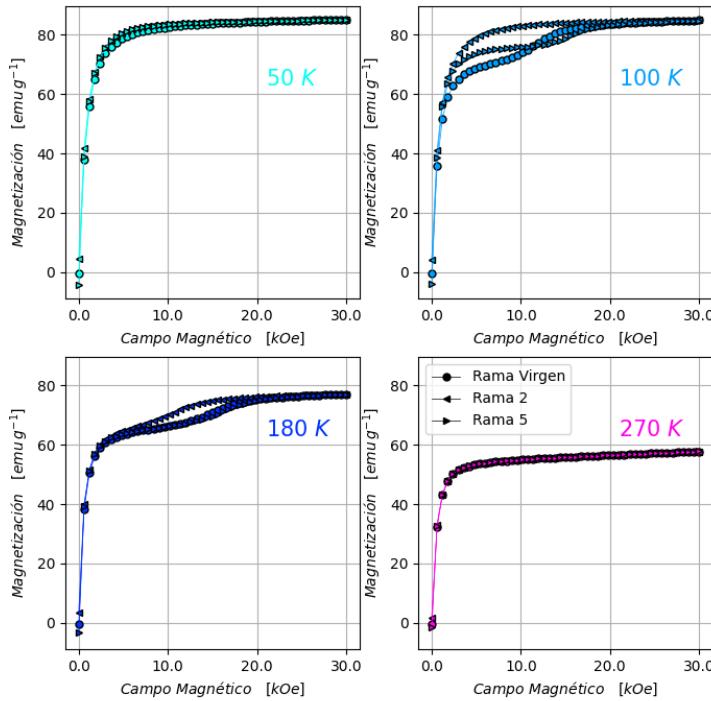


Figura 4.15: Cuadrante positivo del ciclo de histéresis de la C(80) incluyendo la rama virgen, la rama 2 y la rama 5. Se observan las mismas tendencias que para las $M(H)$ de la LPCMO. Las separaciones de las distintas ramas del ciclo se ven reducidas por la presencia mayoritaria de compuesto LSMO en la mezcla.

magnéticos de sus distintos componentes, sobre todo cuando éstos se encuentran en distintas fases magnéticas.

Al partir de manganitas con temperaturas de Curie bien separadas, se obtuvieron sistemas compuestos que presentan de forma bien definida las mismas transiciones de fases que éstas. Para la muestra C(80), con mayor proporción de LSMO, se observó una transición de fase $PM - FM$ más abrupta en la T_C de este compuesto en comparación a la C(50) y C(20). Para esta última se registraron valores de $\frac{\partial M}{\partial T}|_H$ en las temperaturas críticas correspondientes a los cambios de fase de la LPCMO en comparación a los *composites* con una menor proporción de esta manganita. Esta tendencia se cumple siempre para campos magnéticos altos ($> 10 kOe$), se observó una excepción en la comparación entre la C(20) y la C(50) que se atribuye a la complejidad de la fase

$FM + OC(AFM)$.

Es importante señalar que, aunque una mayor proporción relativa de un compuesto suponga una transición de fases correspondiente al mismo más abrupta, los valores de la variación de la magnetización ($\frac{\partial M}{\partial T}|_H$) en las temperaturas críticas del *composite*, no son equivalentes a la proporción de ese compuesto en la mezcla. Es decir, esta derivada para el *composite* C(50) en la T_C de la LSMO, no es igual al valor de la derivada para el polvo separado por un factor 0.497. Consistentemente, los valores de las derivadas de la magnetización de los *composites* en las T_C s, resultan menores a ese tipo de estimación.

En las curvas de histéresis magnética $M_T(H)$ se observó cómo los sistemas compuestos presentan todas las características de los ciclos de magnetización y desmagnetización de los polvos por separado.

Específicamente, se observó cómo la interacción de la fase *PM* de la LPCMO, y la alineación de sus dominios *FM* con el campo *H* se ven afectadas por la presencia de LSMO en la muestra, sobre todo cuando esta última se encuentra saturada en su ordenamiento *FM* a temperaturas menores a 340 K. Para estas últimas, la magnetización de los *composites* se comporta como la de la LPCMO montada sobre la saturación de la LSMO. Más precisamente, se registran valores de $M(H)$ superiores a la suma de la magnetización de los polvos por separado. Esto se debe a que la fracción de LPCMO en el material se ve expuesta no solo al campo magnético externo *H*, sino también al campo inducido por la magnetización de la LSMO. Esto último también produce un aumento en la temperatura de la transición a la fase $FM + OC(AFM)$ en los *composites*.

Por último, los sistemas compuestos presentan en sus ciclos de histéresis magnética las mismas separaciones de ramas que para la LPCMO, en mayor o menor medida según la proporción de este compuesto en la mezcla. La influencia de la complejidad de la coexistencia de fases *FM* y *OC*, produce también en los *composites* una diferenciación entre la primera magnetización (rama virgen) y las subsiguientes (rama 5). En estas últimas el sistema pasa por un estado con un ordenamiento *FM* mayor en la coexistencia de fases que en la primera magnetización, apuntando a una posible transformación irreversible, producida por la aplicación de campos magnéticos altos.

4.2.2. Caracterización del efecto magnetocalórico

Se calculó el cambio isotérmico de entropía magnética en función de la temperatura $\Delta S_M^{iso}(T)$ para un rango amplio de variaciones de campo magnético externo, mediante las curvas de histéresis descritas en la sección anterior para los *composites* C(20) y C(80).

Se muestran los resultados en las **Figuras (4.16) y (4.18)** tanto para el proceso de primera magnetización correspondiente a la rama virgen de las $M(H)$ como para las siguientes magnetizaciones correspondientes a la rama 5 del ciclo.

Como es esperable ya para los *composites*, basándonos en los resultados vistos para la muestra Composite(50) de la sección anterior, la C(20) y la C(80) presentan tres picos de diferencia de entropía magnética, consistentes con las temperaturas de los cambios de fases presentes en sus dos polvos constituyentes.

También es notoria la nueva distribución en temperaturas de la intensidad de cambio de entropía magnética, donde se aprecia que las proporciones seleccionadas para la fabricación de este *composite* favorecen el aporte magnético de la fracción que contiene LPCMO, así como entonces, la expresión del EMC en los rangos de temperatura asociados a los cambios de fase de ese polvo en particular. Esto se aprecia fácilmente al observar la primera figura de mérito, el máximo cambio de entropía magnética ($|\Delta S_M|^{(max)}$), que como puede apreciarse en los recuadros de la **Figura (4.16)** revela que los picos asociados a la fracción de LPCMO en la muestra dominan en este aspecto por sobre los de LSMO en casi todo el rango de incrementos de campo magnético.

La única excepción se da durante la primera magnetización de la muestra (rama virgen del ciclo de histéresis), donde se aprecia que el pico de temperaturas $200\text{ K} - 225\text{ K}$ y el de temperatura 350 K mantienen una correlación positiva similar con el incremento de intensidad de campo magnético aplicado, para valores menores a 12 kOe .

El Composite(20) también hereda la característica asociada a los cambios de fase del polvo de LPCMO de presentar un proceso irreversible en su ordenamiento magnético. Como puede apreciarse, al comparar los picos de ΔS_M de bajas temperaturas obtenidos para dos secciones distintas del ciclo de magnetización y desmagnetización de la muestra, específicamente la primera magnetización (rama virgen) y las subsiguientes magnetizaciones en la misma dirección de campo magnético aplicado (rama 5), se ve que el cambio de entropía es significativamente diferente en intensidad ($|\Delta S_M|^{(max)}(H)$), ya

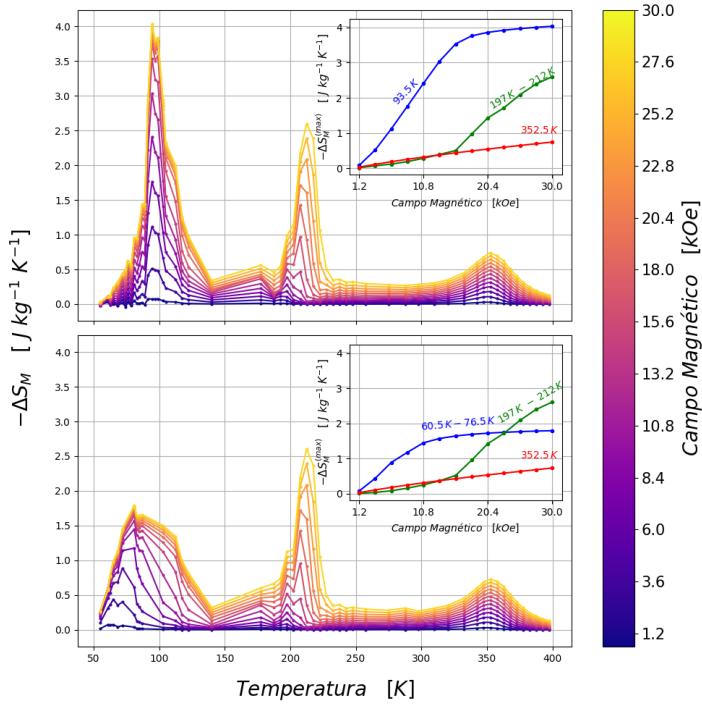


Figura 4.16: Comparación de $-\Delta S_M(T)$ para distintas variaciones de campo magnético aplicado al C(20). Abajo $-\Delta S_M$ para la primera aplicación de campo magnético del ciclo, rama virgen. Arriba para todas las aplicaciones subsiguientes de campo magnético, rama 5. Al igual que con el C(50) se registra una alta reversibilidad para los picos correspondientes a los cambios de fase magnética a temperaturas medias (210 K) y altas (350 K). Para el cambio de fase a temperaturas bajas (75 – 125 K) correspondiente al segundo cambio de fase de la LPCMO se nota un aumento de aproximadamente el doble en diferencia de entropía entre la rama virgen y la rama 5. Esto último se observa también al comparar $\Delta S_M^{(max)}(H)$ para cada pico, en los recuadros de la figura.

visto en los recuadros de la **Figura (4.16)**, y en forma.

Lo siguiente a destacar de esta misma figura, es la aparición nuevamente de una “meseta” de cambio de entropía magnética entre el pico a temperaturas medias y el pico a altas temperaturas como se muestra en la **Figura (4.17)**. Así como sucede para la muestra Composite(50), esta nueva forma de las curvas de diferencia de entropía magnética puede interpretarse como la extensión del efecto magnetocalórico presente en la parte compuesta por LPCMO, gracias a la presencia de granos de LSMO entremezclados en el polvo. Se logra así, un posible precursor de EMC uniforme dentro de un rango de temperaturas que contiene la temperatura ambiente (247.5 K – 310.0 K).

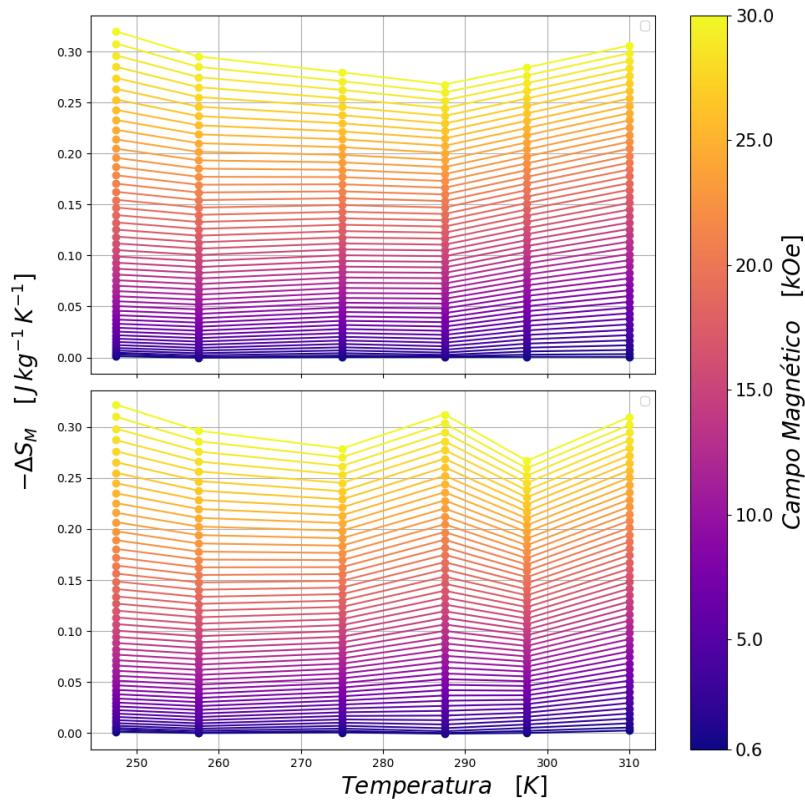


Figura 4.17: Recorte de las curva de diferencia de entropía magnética calculada para la muestra Composite(20). Abajo durante la primera magnetización de la muestra , arriba durante todas las magnetizaciones subsiguientes en la misma dirección de campo magnético aplicado que en la primera. Se muestra el rango de temperaturas donde puede identificarse la “meseta”, la cual representa una forma deseable para la expresión del EMC debido a su menor dependencia con la temperatura.

El efecto registrado en este rango de temperaturas es similar en ambas etapas de magnetización relevantes para este trabajo, las ramas 1 y 5 del ciclo de histéresis, que abarcan la primera magnetización (desde magnetización cero), y todas las subsiguientes magnetizaciones para una misma dirección de campo magnético externo respectivamente. Para caracterizar esta región de temperaturas -y en particular el “rendimiento” de la meseta- se calculan la diferencia de entropía magnética promedio registrada para estas temperaturas, así como un estimado de la cantidad de calor intercambiado con fuentes térmicas a las temperaturas mínima y máxima de esta región, todo ello para el caso de magnetizaciones realizadas con el máximo aumento de campo magnético externo (30 kOe). Estos valores se registran en la **Tabla (4.3)** para ambas secciones del ciclo.

4.2. Composite (20) / C(20) y Composite (80) / C(80)

Rama	$-\Delta S_M$ [J kg ⁻¹ K ⁻¹]	$ \Delta S_M ^{max}$ [J kg ⁻¹ K ⁻¹]	Calor intercambiado [J kg ⁻¹]
Rama 5	0.292 ± 0.019	0.320 ± 0.019	18.2(6)
Rama 1	0.298 ± 0.021	0.322 ± 0.021	18.6(1)

Tabla 4.3: Caracterización de la meseta de entropía magnética para un ciclo de magnetización realizado con un campo magnético máximo de 30 kOe. Valores promedio y máximo de la diferencia de entropía magnética dentro de su rango de temperaturas, así como estimación de la cantidad de calor intercambiada en un posible ciclo de refrigeración

El cálculo para el calor intercambiado se basa en la Potencia Relativa de Enfriamiento (RCP: *Relative Cooling Power*), figura de mérito que aproxima la Capacidad Refrigerante (RC: *Refrigerant Capacity*) definidas en el **Capítulo (1)**.

El calculo es análogo al expresado en la **Ecuación (1.13)**. Se optó por utilizar la diferencia de entropía magnética media dentro del rango en lugar de la máxima registrada, esto se hizo con el fin de reducir la sobreestimación que surge de utilizar el valor máximo y para representar un valor acorde a la forma general observada en la meseta y sus variaciones. Luego, para la elección del ancho en temperatura (análogo al δT_{FWHM}), debido a la forma de la “meseta” y su carencia de un claro máximo, se decidió utilizar las temperaturas más extremas posibles en ambas direcciones, donde la pendiente de la curva de $-\Delta S_M(T)$ no cambie significativamente con respecto a las temperaturas registradas más cercanas, específicamente 247.5 K y 310.0 K.

El cálculo final de esta figura de mérito estimativa *TRCP* para la potencia relativa de enfriamiento se resume en la **Ecuación (4.4)**:

$$TRCP = < |\Delta S_M(T)| > \times \delta T_{meseta} \quad (4.4)$$

Se nombra a la figura de mérito *TRCP* (*Table-Like Relative Cooling Power*) basándose en la denominación en trabajos publicados recientemente para curvas de diferencia de entropía magnética de esta forma, “*Table-Like Magnetocaloric Effect*” como por ejemplo en el trabajo de J.W. Lai *et. al.* (2015) [44].

En este último, consiguieron a partir de un *composite*, fabricado a partir de capas de cintas (*Ribbons*) de aleación de $Fe_{88-x}Nd_xCr_8B_4$, con $x = 0, 1, 5, 8, 10, 12, y 15$, un *plateau* de diferencia de entropía magnética que se expande desde 312 K hasta 362 K con un valor de $3.2 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ casi constante, extendiendo así el rango de temperaturas en comparación al efecto observado para cada cinta por separado, para un campo magnético de 50 kOe. Atribuyen este comportamiento a los sucesivos cambios de fase

magnética como se explica en el trabajo de Pecharsky, Gschneidner y Korte (1998)[45].

La extensión del rango de temperaturas del efecto obtenida para el Composite(20), en donde se cuenta con una diferencia de entropía de $\sim 0.292 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ es significativamente mayor a la obtenida en el trabajo anteriormente mencionado, con valores de $(62 \pm 1) \text{ K}$ y 40 K respectivamente. Sin embargo, la relación entre la diferencia de entropía magnética y la intensidad de campo magnético aplicado para conseguirla habla de una eficiencia superior en el *composite* multicapa de cintas de aleación con respecto al *composite* de mezcla de polvos de este trabajo.

Esto también se pone de manifiesto en que el *plateau* logrado en el *composite* de cintas se encuentra **sobre** un pico de diferencia de entropía magnética, y no *entre* picos como sucede con el Composite(20), esto le confiere al primero un rango de temperaturas aún mayor, evidenciado en las figuras de mérito de $\delta T_{FWHM} = 158 \text{ K}$ y $RC = 409 \text{ J kg}^{-1}$.

Este último análisis revela la importancia de la cercanía de las temperaturas de Curie T_C de las distintas sustancias que conforman un material compuesto a la hora de extender el rango de temperaturas de funcionamiento del EMC.

La combinación entre, la “meseta” de diferencia de entropía magnética casi constante registrada para este tipo de *composite* de mezcla de polvos policristalinos, junto con la variabilidad de propiedades magnéticas -entre ellas la temperatura crítica- que potencialmente proveen las manganitas, resultan en una prueba de concepto para una metodología alternativa para la fabricación de materiales magnéticos compuestos para su uso en aplicaciones del efecto magnetocalórico.

Para temperaturas cercanas a los límites de la meseta (247.5 K y 310 K) y para el máximo incremento de campo magnético aplicado (30 kOe), los resultados obtenidos con la suma de diferencias de entropía para cada tipo de polvo por separado (LSMO y LPCMO) y ponderados por su proporción presente en la preparación del *composite* coinciden en el orden con los calculados a partir de las mediciones experimentales.

Se ordenan estas comparaciones en la **Tabla (4.4)**, donde los resultados esperados para el material compuesto se calculan con la **Ecuación (4.5)**, a partir de los resultados obtenidos para las muestras del capítulo anterior (3).

$$-\Delta S_M^{Comp(20)} = -(0.204 \times \Delta S_M^{LSMO} + 0.796 \times \Delta S_M^{LPCMO}) \quad (4.5)$$

Temperatura	Estimación $[J kg^{-1} K^{-1}]$	Mediciones del <i>composite</i> $[J kg^{-1} K^{-1}]$
250 K	0.3(4)	0.3(2)
310 K	0.3(2)	0.3(1)

Tabla 4.4: Comparación de los valores de diferencia de entropía magnética en las temperaturas donde limita la meseta hallada para el Composite(20) bajo la aplicación de un campo magnético de 30 kOe.

Para la muestra C(80) se aprecian también los tres picos de diferencia de entropía magnética en la **Figura (4.18)**. Se observa un efecto mucho más pronunciado a temperaturas alrededor de 350 K, como es esperable debido a la proporción de LSMO en el *composite*.

Por el mismo motivo, la diferencia en la intensidad del efecto entre la primera magnetización de la muestra (abajo en la figura), y las subsiguientes (arriba), no es tan pronunciada como en los composites con mayor proporción de LPCMO.

Para el pico a bajas temperaturas de la C(80), se observa que la variación de entropía magnética resulta mayor magnetizaciones posteriores a la primera. El proceso a temperaturas alrededor de los cambios de fase magnética de la LPCMO y la LSMO resultan en cambios de entropía magnética sin diferencias significativas entre ramas del ciclo histérisis. Esto también puede verse al comparar las tendencias de la primera figura de mérito $-\Delta S_M^{max}(H)$ de cada pico para estas dos etapas del ciclo, en los recuadros de la **Figura (4.18)**. Se observa entonces, la misma tendencia para los picos a media y alta temperatura entre la rama 1 y rama 5 del ciclo de magnetización del *composite* que presentan una alta reversibilidad.

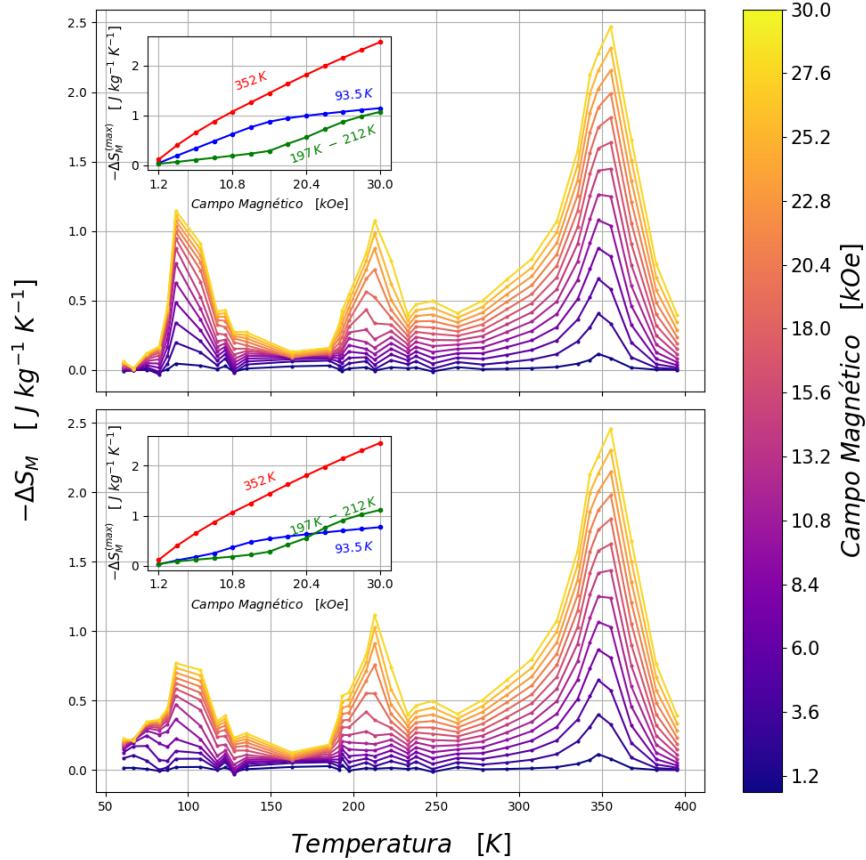


Figura 4.18: Diferencia de entropía magnética en función de temperatura para distintos valores de cambio de campo magnético externo aplicado, para la Composite(80). Se observa la diferencia en el pico de bajas temperaturas. Se registra un incremento en la intensidad del efecto a bajas temperaturas durante la segunda magnetización (rama 5), arriba en la figura, en comparación a la primera magnetización (rama virgen), abajo. Al igual que con el resto de *composites* se observa una alta reversibilidad del EMC para las temperaturas correspondientes al cambio de fase magnética de la LSMO (345 K) y del primer cambio de fase de la LPCMO (210 K).

Capítulo 5

Modelo de entropía lineal para composites

En el capítulo anterior, fueron discutidas las limitaciones de modelar la entropía magnética de los *composites* como la suma ponderada de la entropía magnética por unidad de masa de sus materiales constituyentes, como se propuso con la **Ecuación (4.2)**:

$$\Delta s_M^{\text{Comp}(x)} = x \Delta s_M^{\text{LSMO}} + (1 - x) \Delta s_M^{\text{LPCMO}}$$

El uso de esta expresión para el cálculo de ΔS_M de los materiales compuestos, supone la hipótesis de que la única fuente de cambio de entropía en el sistema es la asociada al orden magnético de cada una de sus partes. Es decir, no considera entropía de mezcla de las manganitas que componen el *composite*, ni interacciones entre los dominios magnéticos de las mismas que puedan alterar la magnetización, las fases magnéticas o las temperaturas de cambio de fase.

Se expresaron varios resultados donde el modelo predice el orden de los valores para ΔS_M de las muestras $C(50)$ y $C(20)$. En el capítulo anterior se observó en varios casos que los valores del modelo se desvían levemente de los valores calculados experimentalmente, presentando variaciones sin una tendencia aparente.

Se realiza a continuación una comparación más directa en la **Figura (5.1)**. Se muestra la curva de $-\Delta S_M(T)$ calculada para el Composite(50), contra la suma ponderada de las curvas calculadas para la muestra LSMO y LPCMO, ambas para una variación de campo magnético externo de 30 kOe , y con un factor de proporción de LSMO en la suma de $x = 0.497$.

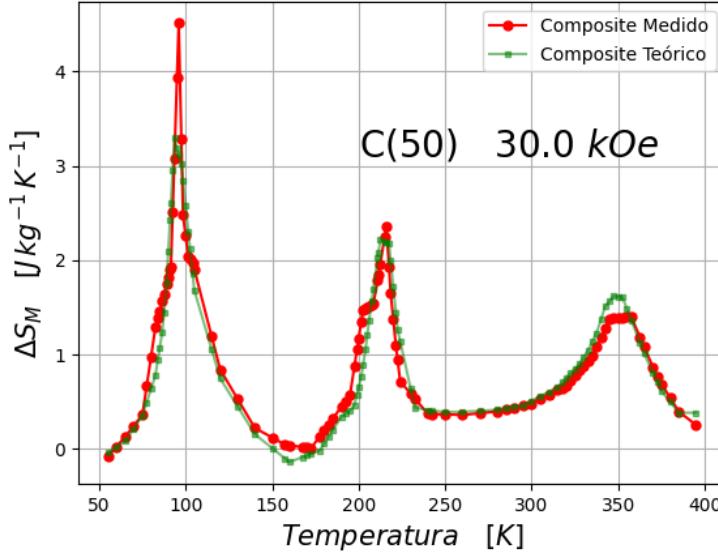


Figura 5.1: Diferencia de entropía calculada directamente con las mediciones de magnetización del C(50), comparada con la calculada a través de la estimación propuesta en la **Ecuación (4.2)** con las mediciones de magnetización de las muestras LSMO y LPCMO. Ambas obtenidas tras la aplicación de un campo magnético externo de 30 kOe . El mayor desacuerdo entre el modelo y el cálculo directo se da en los máximos de diferencia de entropía, para temperaturas alrededor de las de cambio de fase magnética.

Se observa que el modelo se ajusta a los cálculos directos de entropía del *composite* en la mayor parte del dominio de temperaturas. Resulta interesante como los datos del cálculo directo disciernen del modelo en las temperaturas correspondientes a las máximas diferencias de entropía, es decir donde se dan los cambios de fase.

Para este *composite*, el modelo no predice satisfactoriamente los valores de ΔS_M especialmente en las transiciones de fase que llevan a los dos sistemas que lo componen (LSMO y LPCMO) a un ordenamiento ferromagnético. La suma lineal del cambio de entropías subestima el valor para el cambio de fases a baja temperatura de la LPCMO, es decir, predice un ordenamiento magnético menor al medido. Mientras que para el cambio de fases a altas temperaturas de la LSMO predice un ordenamiento mayor al registrado.

Este mismo desacuerdo entre modelo y mediciones se observa en la **Figura (5.2)** para la diferencia de entropía obtenida al aplicar un campo magnético de 10.2 kOe .

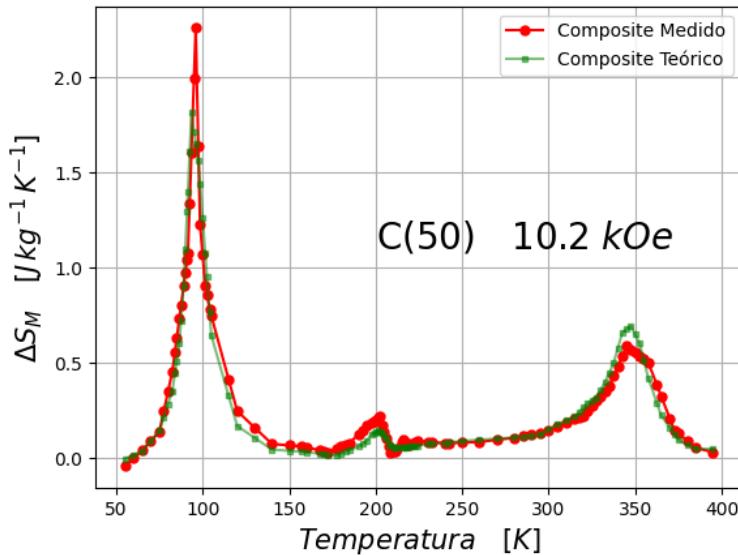


Figura 5.2: Comparación de diferencia de entropía magnética, predicha por el *composite* teórico y obtenida a partir de cálculos directos con las mediciones de la muestra C(50). Para una aplicación de campo magnético de 10.2 kOe .

El desacuerdo entre el modelo y los cálculos directos para ΔS_M alrededor de las temperaturas críticas se observa en todos los *composites* (con variadas diferencias). Tanto para aplicaciones de campos magnéticos altos (30 kOe) como medios (10.2 kOe).

Se exponen todas las comparaciones en las **Figuras (5.3 - 5.6)**.

Para el resto de *composites* (C(20) y C(80)), el modelo consistentemente *sobreestima* el valor del cambio de entropía magnética para las temperaturas de cambio de fase magnética mencionadas para la C(50). Es decir, el efecto magnetocalórico obtenido de los sistemas compuestos, presenta un ordenamiento magnético -reducción de ΔS_M - menor del esperado por la suma de sus partes constituyentes.

Entre la estimación a partir de los resultados del EMC presentado por las muestras LSMO y LPCMO, y los resultados obtenidos directamente de las mediciones de magnetización de los *composites*, el desacuerdo más común se da en una sobreestimación del ordenamiento magnético en las temperaturas críticas de los *composites*.

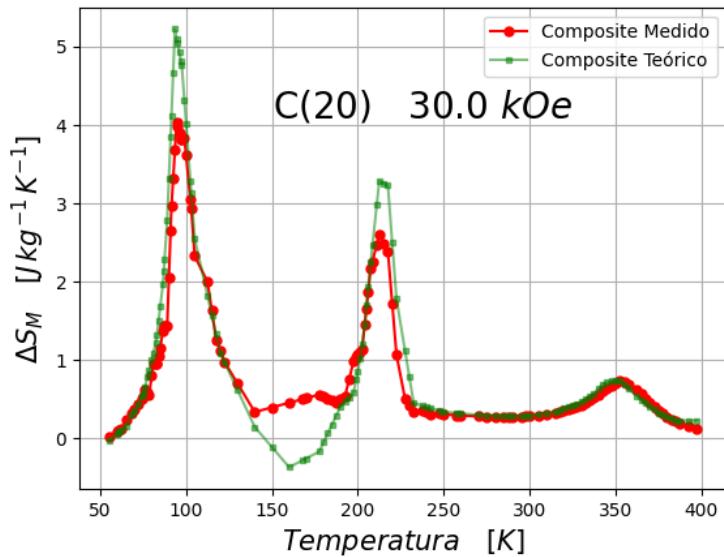


Figura 5.3: Diferencia de entropía magnética para la muestra C(20) aplicando una variación de campo magnético de 30 kOe . Calculada a partir de mediciones directas de la muestra, y comparada con la entropía calculada a partir del modelo de suma ponderada con mediciones de los sistemas que la componen.

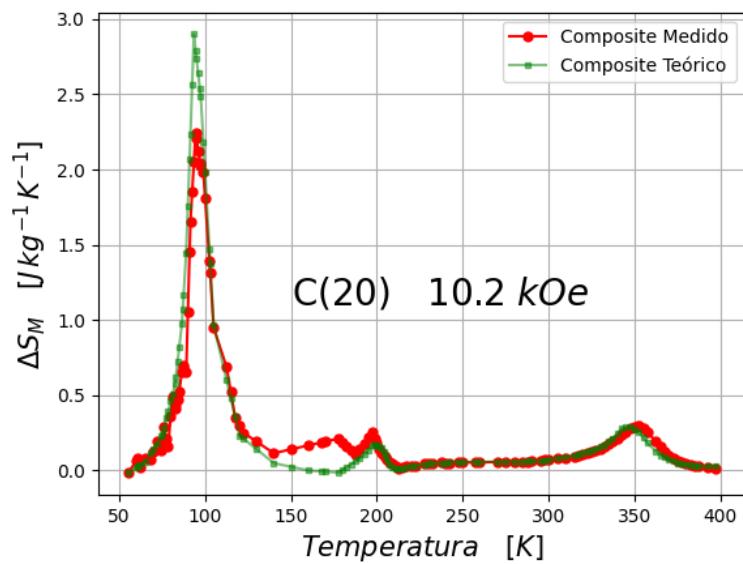


Figura 5.4: Diferencia de entropía magnética para la muestra C(20) aplicando una variación de campo magnético de 10.2 kOe .

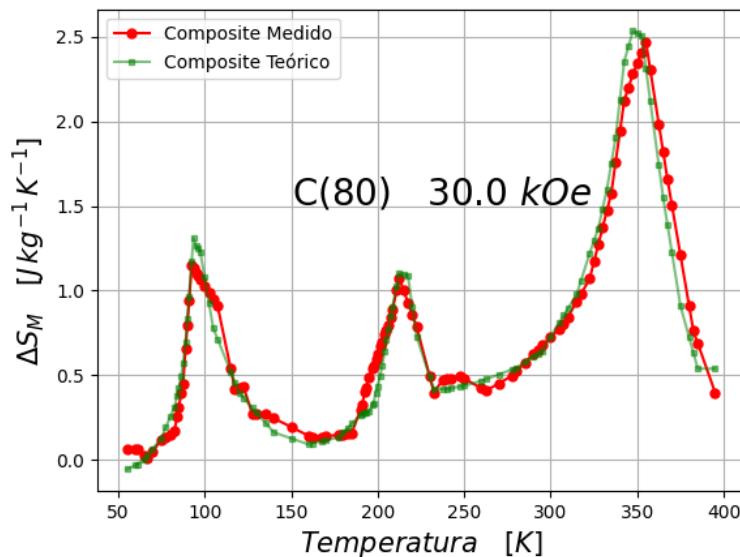


Figura 5.5: Diferencia de entropía magnética para la muestra C(80) aplicando una variación de campo magnético de 30 kOe .

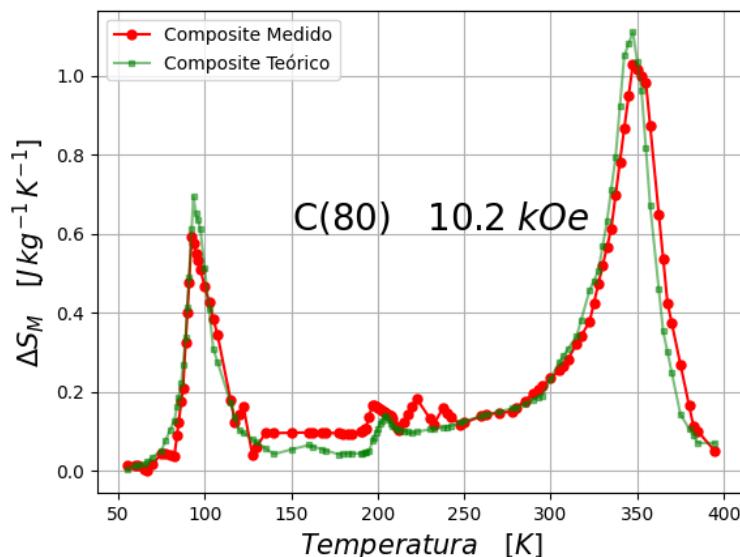


Figura 5.6: Diferencia de entropía magnética para la muestra C(80) aplicando una variación de campo magnético de 10.2 kOe .

Para explicar esto, primero se consideró la diferencia entre la derivada de la magnetización con respecto a la temperatura ($\frac{\partial M}{\partial T}|_H$) de la LSMO y la del Composite(50). Se observa que el valor registrado para $\frac{\partial M}{\partial T}|_H$ del *composite*, en la temperatura crítica para un campo magnético de 30 kOe, no es proporcional a la cantidad de LSMO en la muestra, resultando significativamente menor al 50% del valor registrado para el polvo de LSMO.

Esta reducción en los valores de $\frac{\partial M}{\partial T}|_H$, se da también en la transición de fases a bajas temperaturas de la LPCMO. Para campos magnético aplicados de 10.2 kOe, el valor de la derivada del *composite* C(20) resulta significativamente menor al 80% (proporción de LPCMO) del valor registrado para el polvo por separado. Análogamente para la C(80), el valor de $\frac{\partial M}{\partial T}|_H$ en la temperatura de transición a la fase ferromagnética resulta menor al 20% del valor para la muestra de polvo LPCMO sin mezclar.

Se considera entonces que esto sugiere una atenuación en la intensidad del cambio de fase magnética para el sistema compuesto, efecto no considerado en el modelo lineal de entropía planteado durante este trabajo, y que podría reducir el ordenamiento magnético por debajo de lo esperado.

El único caso donde el modelo subestima de forma significativa la diferencia de entropía magnética para un *composite* es para el cambio de fase magnética a bajas temperaturas de la muestra C(50). Este desacuerdo con el modelo no puede ser explicado de la misma forma que todos los anteriores, ya que el valor de $\frac{\partial M}{\partial T}|_H$ en la temperatura crítica posee la misma tendencia que para todas las otras muestras.

La derivada de la magnetización con respecto a temperatura para el C(50) en la transición a bajas temperaturas, no es equivalente al valor de $\frac{\partial M}{\partial T}|_H$ para la muestra LSMO en la misma temperatura multiplicada por el factor de masa de este compuesto en el *composite*.

Sin embargo, es notorio como para esta muestra el ajuste se excede al cálculo directo para uno de los cambios de fase y queda por debajo de éste para el otro. De hecho, en todas las comparaciones planteadas en esta sección, por cada sobreestimación del modelo, existe al menos una subestimación.

En el caso de la comparación con la diferencia de entropía magnética de la muestra C(20) para un campo magnético de 30 kOe , se aprecia que el modelo sobreestima esta cantidad en las transiciones de fase a temperaturas medias y bajas, mientras que la estimación queda por debajo del cálculo directo en las temperaturas intermedias a estas últimas.

“Compensaciones” similares se aprecian en la muestra C(20) para un campo medio (10.2 kOe) y para la muestra C(80). En esta última se observa que el modelo sobrepasa los picos de ΔS_M y pasa por debajo del cálculo directo en la región de temperaturas de 130 K a 200 K .

Se le adjudicó a estas “compensaciones” el hecho de que el modelo aditivo para la entropía del *composite* no tiene en cuenta los corrimientos en las temperaturas de los cambios de fase observados en los materiales compuestos. Las consecuencias de esto se observan a simple vista en el pico a altas temperaturas. En todas las muestras, el pico representado por la curva roja de las mediciones de los *composites* se encuentra centrado a temperaturas mayores a las que predice el modelo. Esto es especialmente apreciable en las **Figuras (5.2), (5.4), (5.6) y (5.5)**. Esto da lugar a que las diferencias de entropía magnética de los polvos por separado estén “desfasados” en temperatura antes de sumarse.

En resumen, se propuso un método simple para la estimación de la diferencia de entropía magnética de los *composites*. Éste consiste en sumar las contribuciones a ΔS_M por parte de cada compuesto que compone al sistema, normalizado por su proporción masa en masa. El modelo se formula conceptualmente a partir de la hipótesis de aditividad de la entropía de dos o más sistemas químicamente distintos.

También se apoya bajo varios supuestos, primero se necesita que la única fuente de entropía del sistema sea la relacionada al orden magnético. Debido a que las muestras se encuentran a temperatura constante durante su magnetización, se eliminan las fuentes de entropía electrónica y de configuraciones de la red cristalina. Al encontrarse la mezcla presionada dentro de la cápsula, se asume que el particulado de la misma no puede moverse a otra configuración eliminando una posible contribución de entropía de mezcla.

Se pudo observar que el modelo lineal de entropía de *composite* se ajusta bastante bien a la forma general de $-\Delta S_M(T)$, marcando los picos esperados y representando especialmente bien las regiones de bajo cambio de entropía.

Donde el modelo presenta mayores dificultades para representar los resultados experimentales de los *composites* es en los mismos picos de $-\Delta S_M(T)$. Se observan desviaciones de los valores esperados para los máximos de estos y también corrimientos en la temperatura central.

En este capítulo se discutieron las posibles causas de estos desacuerdos, considerando primero la carencia del modelo en cuanto a considerar corrimientos en las T_{CS} de los *composites*. La suma directa de entropías no considera los efectos que los campos magnéticos inducidos por los distintos compuestos tienen en la totalidad de la magnetización del *composite*.

Tanto las fracciones del sistema formadas por LPCMO como las de LSMO se encuentran expuestas a un campo magnético efectivo durante la magnetización. No solo interactúan con el campo magnético externo H sino también con el campo generado por los momentos magnéticos de la fase correspondiente al otro compuesto. Esto causa corrimientos en las temperaturas de cambio de fase magnética incluso mayores a los que experimentan las muestras en polvo por separado y expuestas solo a H .

De no ser este corrimiento también la causa en el desacuerdo con los valores máximos de los picos de $-\Delta S_M(T)$, puede desafiarse la suposición sobre las fuentes de entropía.

Se necesitan más investigaciones para determinar si existe una influencia apreciable de fuentes de entropía no consideradas durante este trabajo. Si existe la posibilidad de otros ordenamientos durante la magnetización, relacionados con las propiedades eléctricas, estructurales o morfológicas de las muestras de este trabajo.

Se podría estimar la influencia del campo magnético efectivo en las distintas fases del *composite*. Calculando el campo magnético generado por esferas de magnetización M , empaquetadas alrededor de una esfera central como una estimación de la interacción entre los momentos magnéticos de los distintos granos de la muestra. Y comparar luego con las mediciones de $M(H)$ en las que se observaba un valor superior al esperado para la mezcla.

Para considerar los posibles efectos de entropía de mezcla en los *composites*, puede realizarse el mismo estudio de $\Delta S_M(T)$ para sistemas con las fases de LSMO y LPCMO bien definidas y separadas. Es decir, colocando los distintos polvos en dos capas dentro de la cápsula sin mezclarlos previamente.

Y para complementar la comprensión sobre el estado de separación de fases de la LPCMO, pueden realizarse mediciones de relajación magnética a temperaturas donde se da la coexistencia de la fase *FM* con la *OC(AFM)*. Se comienza con la muestra termalizada y expuesta al campo magnético externo máximo de 30 kOe , para luego apagarlo súbitamente y medir la evolución temporal de la magnetización. Así, podría identificarse si alguna de las dos fases es un estado metaesble.

Capítulo 6

Conclusiones generales

6.1. Magnetismo en composites

Las mediciones de magnetización de los *composites* de este trabajo revelan las formas en las que las propiedades magnéticas de sus compuestos se juntan en estos nuevos sistemas más complejos. Las muestras C(50), C(20) y C(80) están formadas por una mezcla de dos tipo de manganitas muy diferenciadas. Una magnéticamente simple, la LSMO que presenta una transición de fase magnética $PM - FM$ en $T_C = (343 \pm 1) K$, y una más compleja, la LPCMO que presenta dos cambios de fase magnética, pasando de un desorden PM , a una coexistencia de fases $FM + OC(AFM)$, hasta una fase puramente ferromagnética.

Éstos conservan características observadas en los compuestos que los forman. Presentan las mismas transiciones de fase magnética que los polvos por separado y heredan características de sus ciclos de histérisis.

Se vieron las limitaciones de estimar las propiedades magnéticas del *composite* considerando solo aditividad de los momentos magnéticos de sus distintos componentes, sobre todo cuando éstos se encuentran en distintas fases magnéticas.

Al partir de manganitas con temperaturas de Curie bien separadas, se obtuvieron sistemas compuestos que presentan de forma bien definida las mismas transiciones de fases que éstas. Para la muestra C(80), con mayor proporción de LSMO, se observó una transición de fase $PM - FM$ más abrupta en la T_C de este compuesto en comparación a la C(50) y C(20).

6.2. Efecto magnetocalórico en composites

Para esta última se registraron valores de $\frac{\partial M}{\partial T}|_H$ en las T_{CS} s correspondientes a los cambios de fase de la LPCMO en comparación a los *composites* con una menor proporción de esta manganita. Esta tendencia se cumple siempre para campos magnéticos altos ($> 10 \text{ kOe}$), se observó una excepción en la comparación entre la C(20) y la C(50) que se atribuye a la complejidad de la fase *FM + OC(AFM)*.

En las curvas de histéresis magnética $M_T(H)$ se observó cómo los sistemas compuestos presentan todas las características de los ciclos de magnetización y desmagnetización de los polvos por separado. Se observó cómo la interacción entre las fases de los distintos compuestos afectan a su magnetización, al encontrarse expuestos a un campo magnético efectivo que incluye no solo el campo magnético externo sino el generado por la otra manganita en la mezcla.

Por último, los sistemas compuestos presentan en sus ciclos de histéresis magnética las mismas separaciones de ramas que para la LPCMO, en mayor o menor medida según la proporción de este compuesto en la mezcla. La influencia de la complejidad de la coexistencia de fases *FM* y *OC*, produce también en los *composites* una diferenciación entre la primera magnetización (rama virgen) y las subsiguientes (rama 5). En estas últimas el sistema pasa por un estado con un ordenamiento *FM* mayor en la coexistencia de fases que en la primera magnetización, apuntando a una posible transformación irreversible, producida por la aplicación de campos magnéticos altos.

6.2. Efecto magnetocalórico en composites

Se calculó la diferencia de entropía magnética para aplicaciones isotérmicas de campo magnético sobre los *composites*. Se observó que todas las muestras presentan un efecto magnetocalórico con mayor intensidad alrededor de las temperaturas de cambio de fase magnética de los polvos de LSMO y LPCMO.

Se rastrearon características magnéticas observadas en las curvas de $M_H(T)$ y $M_T(H)$ que afectan a la expresión del EMC en los sistemas compuestos. Con las primeras se identificaron las temperaturas donde se produce un mayor ordenamiento magnético (las T_{CS} s) que es donde se dan los picos de entropía.

La separación de ramas observada en las curvas de histéresis que muestran la complejidad de la fase *FM – OC(AFM)* del compuesto LPCMO, apunta a la existencia

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES GENERALES

de un proceso altamente no reversible durante la magnetización de las muestras. Esto último se sigue hasta el cálculo de la diferencia de entropía magnética para bajas temperaturas de la muestra. Se observó para estas una clara distinción en la intensidad del EMC, que produce una reducción de la entropía magnética mayor a partir de la segunda magnetización en adelante de la muestra. Esto se debe posiblemente a que la exposición a campos magnéticos altos transforma al sistema a una configuración donde existe una menor proporción de dominios *AFM* en la convivencia de fases. Esta rotura resulta beneficiosa para el efecto, dado que se aumenta la derivada de la magnetización con respecto a la temperatura $\frac{\partial M}{\partial T}$ a bajas temperaturas, luego de una aplicación de un campo magnético mayor a 10 kOe .

Futuras investigaciones sobre la coexistencia de fases en la manganita LPCMO podrían revelar la naturaleza de este proceso irreversible y su relación con los ordenamientos *FM* y *AFM*.

Para ello pueden realizarse mediciones de relajación magnética de la muestra, que puedan dilucidar si los campos magnéticos intensos rompen esta coexistencia llevando al sistema a aun arreglo *FM* metaestable, si se produce una separación en las energías similares de estos dos órdenes o si tiene lugar un cambio en las propiedades eléctricas o estructurales de la manganita que están fuertemente correlacionados con su parte magnética.

El EMC obtenido para la muestra C(20) constituye además una prueba de concepto para la extensión del efecto de una temperatura crítica a otra, evidenciado en la “meseta” observada en el rango de temperaturas $250\text{ K} - 310\text{ K}$. Esta forma de la curva de entropía resulta deseable para la aplicación del efecto magnetocalórico a la refrigeración magnética.

Se planteó un método sencillo de estimación para el cambio isotérmico de entropía magnética para los sistemas compuestos. Este consiste en sumar las contribuciones a ΔS_M por parte de cada compuesto que compone al sistema, normalizado por su proporción masa en masa.

Se pudo observar que el modelo lineal de entropía de *composite* se ajusta bastante bien a la forma general de $-\Delta S_M(T)$, marcando los picos esperados y representando especialmente bien las regiones de bajo cambio de entropía.

6.2. Efecto magnetocalórico en composites

Donde el modelo presenta mayores dificultades para representar los resultados experimentales de los *composites* es en los mismos picos de $-\Delta S_M(T)$. Se observan desviaciones de los valores esperados para los máximos de estos y también corrimientos en la temperatura central.

Se le adjudicaron a estos desacuerdos la falta de consideración por parte del modelo de los corrimientos en las temperaturas críticas observados en los *composites* debido a la interacción entre los distintos compuestos en la mezcla.

Se observó además, que la variación en magnetización con respecto a la temperatura para un *composite*, en las temperaturas de cambio de fase magnética no toma valores proporcionales a la proporción del compuesto correspondiente a esa transición. Así, aunque el cálculo para la diferencia de entropía magnética suponga solo operaciones lineales en magnetización (derivar con respecto a la temperatura e integrar con respecto al campo magnético), esto no implica que las transiciones de fase magnética sean “lineales” con suma de masas de compuestos distintos.

Por último, se considera la posibilidad de que las condiciones experimentales no garanticen que la única fuente de entropía sea la relacionada al ordenamiento magnético, dando pie a posibles futuras investigaciones donde se considere la entropía de mezcla entre los polvos del *composite*.

Anexo A

Deducción de ΔT_{ad} desde la energía interna del sistema

Para obtener la diferencia de temperatura adiabática de un sistema magnético, partimos del diferencial de energía interna a presión constante. Considerando el trabajo externo (dW) hecho sobre el sistema, únicamente como el trabajo de un campo magnético externo H que produce una variación (dM) en un sistema con magnetización total M [46]. La energía utilizada para generar dicho campo magnético puede ser excluida ya que no se relaciona con las propiedades termodinámicas del sistema [47].

$$dU = TdS + dW \quad (\text{A.1})$$

$$dU = TdS + HdM \quad (\text{A.2})$$

$$\Rightarrow \frac{\partial U}{\partial S} \Big|_M = T \quad (\text{A.3})$$

$$\text{Además } \frac{\partial U}{\partial T} = c_P \quad (\text{A.4})$$

Donde c_P es el calor específico a presión constante. Se debe mencionar que se están ignorando los efectos que los campos magnéticos inducidos en el propio sistema puedan tener sobre el trabajo.

Expresando (A.4) de la siguiente manera y reemplazando con (A.3):

$$c = \frac{\partial U}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial T} \stackrel{(A.3)}{=} T \frac{\partial S}{\partial T} \quad (\text{A.5})$$

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_M = \frac{c}{T} \quad (\text{A.6})$$

Escribiendo el cambio de entropía como el diferencial exacto dependiente de la temperatura T y el campo magnético externo H y posteriormente reemplazando por las expresiones (A.6) y por la relación de Maxwell de la **Ecuación (1.10)**:

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_H dT + \left. \frac{\partial S}{\partial H} \right|_T dH \quad (\text{A.7})$$

$$dS = \frac{c_P(T, H)}{T} \left. dT + \left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_H dH \right. \quad (\text{A.8})$$

En un proceso adiabático $dS = 0$:

$$\frac{-c_P(T, H)}{T} \left. dT = \left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_H dH \right. \quad (\text{A.9})$$

$$\Rightarrow \boxed{dT_{ad} = \frac{-T}{c_P(T, H)} \left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_H dH} \quad (\text{A.10})$$

Anexo B

Cálculo de magnetización de saturación

El cálculo de la magnetización de saturación de un dado sólido magnético requiere un breve análisis sobre su *unidad fórmula*, es decir la mínima unidad de la sustancia, cómo se componen y que es lo que se expresa en su fórmula química.

Dentro de los elementos que componen esta unidad fórmula se identifica al que aporta su momento magnético (el que queda con alguna capa orbital abierta y no anula por completo su momento angular). Según la cantidad de espines (electrones) desapareados que terminan poblando la última capa abierta para este elemento será la cantidad de momento magnético (en magnetones de Bohr) que este aporta al material por fórmula unidad.

Cabe destacar que, en general, la unidad fórmula no coincide en cantidad de átomos por elemento que conforma una sustancia con la cantidad de átomos por elemento en la *celda unidad* que expresa la mínima unidad estructural del mismo material en su forma cristalina. Esto ocurre, por ejemplo, en el caso del hierro, con unidad fórmula *Fe* y cuya red puede describirse con una *BCC*, donde la celda unidad contiene 2 átomos de hierro y no uno solo ($\frac{1}{8}$ por cada arista del cubo más uno en el centro).

No es el caso para las dos muestras que conforman la base este trabajo, donde para cada uno de los tipos de compuestos que las componen sí coinciden la unidad fórmula y la celda unidad en cantidad de átomos por elemento. Por lo tanto, puede pensarse el cálculo desde la perspectiva de cada celda de la perovskita, donde los cationes del sitio B que forman una red cúbica (más un dopaje de tierra rara o metal alcalino téreo en el sitio A) están rodeados por un octaedro de átomos del sitio X.

Se transcribe a continuación todo el proceso de este cálculo para una de las muestras utilizadas durante este trabajo, la LPCMO ($La_{0.305} Pr_{0.32} Ca_{0.375} MnO_3$):

Primero sepáramos la sustancia en los tres compuestos que la componen para calcular su aporte a la muestra, todas con geometría de perovskita e intercaladas formando el material completo. Éstas son $La Mn O_3$, $Pr Mn O_3$ y $Ca Mn O_3$. Dado el estado de oxidación del oxígeno (-2), los átomos de los sitios AB se ionizarán de forma tal de aportar $-6e$ de carga eléctrica.

Entonces, los estados de oxidación de las tierras raras (La y Pr) y metales alcalino-térreos (Ca) determinan la ionización final de los manganesos. Son estos últimos los que terminan aportando el momento magnético de sus electrones restantes de la última capa abierta. El balance de cargas para cada compuesto queda:



Como el manganeso cierra su última capa en $3d^5 4s^2$, para los átomos con ionización $3+$ quedan cuatro electrones en el orbital d y para la ionización $4+$ quedan tres electrones en ese orbital. Por lo tanto, las manganitas dopadas con La y Ca aportan cuatro magnetones de Bohr y las dopadas con Pr aportan tres.

Haciendo la suma ponderada de estos momentos magnéticos según las proporciones relativas de los distintos compuestos que forman la LPCMO tenemos:

$$m_s = 0.305 \times 4\mu_B + 0.32 \times 4\mu_B + 0.375 \times 3\mu_B = 3.625\mu_B \quad (B.4)$$

Así tenemos el momento magnético aportado por la mínima unidad de muestra de LPCMO, para uso práctico con mediciones de magnetización utilizamos el número de normalización N que tiene en cuenta la masa de una fórmula unidad (m_{FU}) y el pasaje de magnetones de Bohr a emu ($1 emu = 1.078 \times 10^{20} \mu_B$) como se expresa en la **Ecuación (B.5)**.

$$M_s = \frac{m_s}{N}; \quad \text{con} \quad N = 1.078 \times 10^{20} m_{FU} \quad (B.5)$$

ANEXO B. CÁLCULO DE MAGNETIZACIÓN DE SATURACIÓN

Para obtener la masa de la unidad fórmula de la manganita se utilizan las masas molares de los distintos elementos que las conforman. Se incluye la contribución a la masa del átomo de manganeso y los tres átomos de oxígeno presentes en todas las moléculas, y a esto se le suma la contribución de las masas de los dopajes en la proporción que estos se encuentran en la totalidad de la manganita. Por último se divide todo por el número de Avogadro para obtener la masa de una fórmula unidad.

Para la muestra en *bulk* de polvo de LPCMO se obtiene una masa por fórmula unidad de $m_{FU} = (34.112 \pm 0.004) \times 10^{-22} g$, y por lo tanto el número de normalización queda en $N = (3.6773 \pm 0.0004) \times 10^{-2} g \text{emu}^{-1}$.

Finalmente, normalizando el momento magnético teórico m_s por este factor nos queda la magnetización de saturación esperada para la muestra para una temperatura de $0 K$:

$$\Rightarrow M_s = (98.58 \pm 0.01) \text{ emu} g^{-1} \quad (\text{B.6})$$

Bibliografía

- [1] DUPONT J. L. *The Role of Refrigeration in the Global Economy*. Tech. rep. 38 Informatory Note on Refrigeration Technologies. Institut International du Froid, June 2019.
- [2] Omar Abdelaziz et al. *2022 REPORT OF THE REFRIGERATION, AIR CONDITIONING AND HEAT PUMPS TECHNICAL OPTIONS COMMITTEE*. Tech. rep. Ozone secretariat, UNEP, Jan. 2023.
- [3] D. Coulomb. «Refrigeration and cold chain serving the global food industry and creating a better future: two key IIR challenges for improved health and environment». In: *Trends in Food Science & Technology* 19.8 (2008). Central European Congress on Food - CEFood, pp. 413–417. ISSN: 0924-2244. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2008.03.006>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224408001076>.
- [4] Andrew Kusiak, Mingyang Li, and Fan Tang. «Modeling and optimization of HVAC energy consumption». In: *Applied Energy* 87.10 (2010), pp. 3092–3102. ISSN: 0306-2619. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.04.008>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261910001157>.
- [5] Anibal T. de Almeida et al. «Market transformation of energy-efficient motor technologies in the EU». In: *Energy Policy* 31.6 (2003), pp. 563–575. URL: <https://EconPapers.repec.org/RePEc:eee:enepol:v:31:y:2003:i:6:p:563-575>.
- [6] C Aprea et al. «Magnetic refrigeration: an eco-friendly technology for the refrigeration at room temperature». In: *Journal of Physics: Conference Series* 655.1 (Oct. 2015), p. 012026. DOI: <10.1088/1742-6596/655/1/012026>. URL: <https://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/655/1/012026>.
- [7] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr. «Giant Magnetocaloric Effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ ». In: *Phys. Rev. Lett.* 78 (23 June 1997), pp. 4494–4497. DOI: <10.1103/PhysRevLett.78.4494>.

- 1103 / PhysRevLett . 78 . 4494. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.78.4494>.
- [8] C. Kittel and P. McEuen. «Diamagnetism and Paramagnetism, Third Edition». In: *Introduction to Solid State Physics*. New York, NY: Wiley, 1967, pp. 427–452.
 - [9] C. Kittel and P. McEuen. «Ferromagnetism and Antiferromagnetism». In: *Introduction to Solid State Physics, Third Edition*. New York, NY: Wiley, 1967, pp. 453–498.
 - [10] C. Kittel. «Ferromagnetism and Antiferromagnetism». In: *Introduction to Solid State Physics, Eight Edition*. New York, NY: Wiley, 2005, pp. 321–360.
 - [11] V.K. Pecharsky and K.A. Gschneidner. «Magnetocaloric Effect». In: *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*. Ed. by Franco Bassani, Gerald L. Liedl, and Peter Wyder. Oxford: Elsevier, 2005, pp. 236–244. ISBN: 978-0-12-369401-0. DOI: <https://doi.org/10.1016/B0-12-369401-9/01127-X>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B012369401901127X>.
 - [12] Emil Warburg. «Magnetische untersuchungen». In: *Annalen der Physik* 249.5 (1881), pp. 141–164.
 - [13] J.P. Joule. «XXXII. On the calorific effects of magneto-electricity, and on the mechanical value of heat». In: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 23.152 (1843), pp. 263–276. DOI: 10.1080/1478644308644730. eprint: <https://doi.org/10.1080/1478644308644730>. URL: <https://doi.org/10.1080/1478644308644730>.
 - [14] Weiss, Pierre and Piccard, Auguste. «Le phénomène magnétocalorique». In: *J. Phys. Theor. Appl.* 7.1 (1917), pp. 103–109. DOI: 10.1051/jphystab:019170070010300. URL: <https://doi.org/10.1051/jphystab:019170070010300>.
 - [15] Anders Smith. «Who discovered the magnetocaloric effect?» In: *The European Physical Journal H* 38 (Sept. 2013). DOI: 10.1140/epjh/e2013-40001-9.
 - [16] P. Debye. «Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur». In: *Annalen der Physik* 386.25 (1926), pp. 1154–1160. DOI: <https://doi.org/10.1002/andp.19263862517>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/andp.19263862517>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19263862517>.

BIBLIOGRAFÍA

- [17] W. F. Giauque. «A THERMODYNAMIC TREATMENT OF CERTAIN MAGNETIC EFFECTS. A PROPOSED METHOD OF PRODUCING TEMPERATURES CONSIDERABLY BELOW 1° ABSOLUTE». In: *Journal of the American Chemical Society* 49.8 (1927), pp. 1864–1870. DOI: 10.1021/ja01407a003. eprint: <https://doi.org/10.1021/ja01407a003>. URL: <https://doi.org/10.1021/ja01407a003>.
- [18] Herbert B. Callen. «Maxwell Relations». In: *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. New York, NY: Wiley, 1991, pp. 199–200.
- [19] G. V. Brown. «Magnetic heat pumping near room temperature». In: *Journal of Applied Physics* 47.8 (Aug. 1976), pp. 3673–3680. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.323176. eprint: https://pubs.aip.org/aip/jap/article-pdf/47/8/3673/7958908/3673_1\online.pdf. URL: <https://doi.org/10.1063/1.323176>.
- [20] Manh-Huong Phan and Seong-Cho Yu. «Review of the magnetocaloric effect in manganite materials». In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 308.2 (2007), pp. 325–340. ISSN: 0304-8853. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.07.025>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885306009577>.
- [21] M.E. Wood and W.H. Potter. «General analysis of magnetic refrigeration and its optimization using a new concept: maximization of refrigerant capacity». In: *Cryogenics* 25.12 (1985), pp. 667–683. ISSN: 0011-2275. DOI: [https://doi.org/10.1016/0011-2275\(85\)90187-0](https://doi.org/10.1016/0011-2275(85)90187-0). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0011227585901870>.
- [22] C. B. Zimm et al. «The Magnetocaloric Effect in Neodymium». In: *Advances in Cryogenic Engineering Materials: Part A*. Ed. by R. P. Reed and F. R. Fickett. Boston, MA: Springer US, 1990, pp. 763–768. ISBN: 978-1-4613-9880-6. DOI: 10.1007/978-1-4613-9880-6_99. URL: https://doi.org/10.1007/978-1-4613-9880-6_99.
- [23] Ali Osman Ayaş et al. «Magnetic refrigeration: Current progress in magnetocaloric properties of perovskite manganite materials». In: *Materials Today Communications* 35 (2023), p. 105988. ISSN: 2352-4928. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105988>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352492823006797>.

- [24] James J. Rhyne. «Bulk Magnetic Properties». In: *Magnetic Properties of Rare Earth Metals*. Ed. by R. J. Elliott. Boston, MA: Springer US, 1972, pp. 129–185. ISBN: 978-1-4757-5691-3. DOI: 10.1007/978-1-4757-5691-3_4. URL: https://doi.org/10.1007/978-1-4757-5691-3_4.
- [25] J. H. Van Vleck. «Theory of the Variations in Paramagnetic Anisotropy Among Different Salts of the Iron Group». In: *Phys. Rev.* 41 (2 July 1932), pp. 208–215. DOI: 10.1103/PhysRev.41.208. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.41.208>.
- [26] Sergiu Anghel. «Optical processes in -ZnAl₂S₄ spinel-type single crystals doped by transition metals ions : ti, Co et V». In: (Nov. 2011).
- [27] J. S. Griffith and L. E. Orgel. «Ligand-field theory». In: *Q. Rev. Chem. Soc.* 11 (4 1957), pp. 381–393. DOI: 10.1039/QR9571100381. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/QR9571100381>.
- [28] Simon Wall et al. «Ultrafast Coupling between Light, Coherent Lattice Vibrations, and the Magnetic Structure of Semicovalent LaMnO₃». In: *Physical review letters* 103 (Aug. 2009), p. 097402. DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.097402.
- [29] Clarence Zener. «Interaction between the *d*-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure». In: *Phys. Rev.* 82 (3 May 1951), pp. 403–405. DOI: 10.1103/PhysRev.82.403. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.82.403>.
- [30] H.A Kramers. «L'interaction Entre les Atomes Magnétogènes dans un Cristal Paramagnétique». In: *Physica* 1.1 (1934), pp. 182–192. ISSN: 0031-8914. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(34\)90023-9](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(34)90023-9). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0031891434900239>.
- [31] M. Roy et al. «Doping-induced transition from double exchange to charge order in La_{1-x}Ca_xMnO₃ near x = 0.50». In: *Phys. Rev. B* 58 (9 Sept. 1998), pp. 5185–5188. DOI: 10.1103/PhysRevB.58.5185. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.58.5185>.
- [32] Q. Huang et al. «Temperature and field dependence of the phase separation, structure, and magnetic ordering in La_{1-x}Ca_xMnO₃ (x = 0.47, 0.50, and 0.53)». In: *Phys. Rev. B* 61 (13 Apr. 2000), pp. 8895–8905. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.8895. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.61.8895>.

BIBLIOGRAFÍA

- [33] S. I. Patil et al. «Indications of phase separation in polycrystalline $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ for $x \approx 0.5$ ». In: *Phys. Rev. B* 62 (14 Oct. 2000), pp. 9548–9554. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.9548. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.9548>.
- [34] N. Fukumoto et al. «Microscopic electronic phase separation and metal-insulator transition in $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ». In: *Phys. Rev. B* 60 (18 Nov. 1999), pp. 12963–12967. DOI: 10.1103/PhysRevB.60.12963. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.60.12963>.
- [35] Inc. Quantum Design. *Vibrating Sample Magnetometer (VSM) Option User's Manual*. Quantum Design, Inc. 10307 Pacific Center Court San Diego, CA 92121-4340 USA, 2011.
- [36] Sōshin Chikazumi and Chad D Graham. *Physics of ferromagnetism*. 94. Oxford university press, 1997.
- [37] Sebastián Passanante. «Efecto Magnetocalórico en películas delgadas y heteroestructuras mixtas para el desarrollo de dispositivos de refrigeración magnética». PhD thesis. INSTITUTO DE TECNOLOGÍA Prof. Jorge A. Sabato, 2022.
- [38] D. Grossin and J.G. Noudem. «Synthesis of fine $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ powder by different ways». In: *Solid State Sciences* 6.9 (2004), pp. 939–944. ISSN: 1293-2558. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2004.06.003>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1293255804001591>.
- [39] V. Dyakonov et al. «Magnetic, resonance and transport properties of nanopowder of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganites». In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322.20 (2010), pp. 3072–3079. ISSN: 0304-8853. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.05.032>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885310003392>.
- [40] V. Franco et al. «Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices». In: *Progress in Materials Science* 93 (2018), pp. 112–232. ISSN: 0079-6425. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.10.005>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642517301299>.
- [41] Yong Li, Liang Qin, and Xiaofei Zhang. «Achievement of reversible table-like magnetocaloric effect in $\text{MnCo}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ge}$ alloys around room temperature». In: *Materials Letters* 326 (2022), p. 132975. ISSN: 0167-577X. DOI: <https://doi.org/>

- 10 . 1016 / j . matlet . 2022 . 132975. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X22013283>.
- [42] S. Kavita et al. «On the table-like magnetocaloric effect, microstructure and mechanical properties of LaxFe11.6 Si1.4 system». In: *Journal of Alloys and Compounds* 895 (2022), p. 162597. ISSN: 0925-8388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162597>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092583882104007X>.
- [43] Adriana Moreo et al. «Giant Cluster Coexistence in Doped Manganites and Other Compounds». In: *Phys. Rev. Lett.* 84 (24 June 2000), pp. 5568–5571. DOI: [10.1103/PhysRevLett.84.5568](https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.84.5568). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.84.5568>.
- [44] J.W. Lai et al. «Table-like magnetocaloric effect of Fe88xNdxCr8B4 composite materials». In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 390 (2015), pp. 87–90. ISSN: 0304-8853. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.04.046>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885315300494>.
- [45] B. J. Korte, V. K. Pecharsky, and Jr. Gschneidner K. A. «The correlation of the magnetic properties and the magnetocaloric effect in (Gd_{1-x}Er_x)NiAl alloys». In: *Journal of Applied Physics* 84.10 (Nov. 1998), pp. 5677–5685. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1063/1.368830](https://doi.org/10.1063/1.368830). eprint: https://pubs.aip.org/aip/jap/article-pdf/84/10/5677/19240517/5677_1_online.pdf. URL: <https://doi.org/10.1063/1.368830>.
- [46] Gustavo Castellano. «Thermodynamic potentials for simple magnetic systems». In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 260.1 (2003), pp. 146–150. ISSN: 0304-8853. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)01286-6](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)01286-6). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885302012866>.
- [47] Herbert B. Callen. «Appendix B: Magnetic Systems». In: *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics, 2nd Edition*. New York, NY: Wiley, 1985, pp. 496–500.

BIBLIOGRAFÍA

Tesis disponible bajo Licencia Creative Commons, Atribución – No Comercial – Compartir Igual (BY-NC-SA) 2.5 Argentina.

Buenos Aires, 2024