

Acoplamiento magnetoeléctrico en compósitos magnetocalóricos bifásicos Magnetoelectric coupling of biphasic magnetocaloric composites

O. Sánchez Palacios ^a, F.I. Reyes Patricio ^a, A.M. Bolarín-Miró ^a, C.A. Cortés-Escobedo ^b
F. Sánchez-De Jesús ^{a*}

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

^b Centro de Investigación e Innovación Tecnológica, Instituto Politécnico Nacional, 02250, Ciudad de México, México.

Resumen

La refrigeración magnética es una tecnología eficiente y de bajo impacto ambiental. Un material económico es el $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCM), pero con una temperatura Curie menor al ambiente y un rango de trabajo estrecho. Se propone utilizar magnetocalóricos bifásicos a partir de mezclas de manganitas de lantano LCM dopada con 0.2 mol de Cr y LCM dopada con 0.1 mol de Sr, en proporciones en peso 50-50. Mediante difracción de rayos X se confirmó la presencia de dos fases, *Pbnm* y *R3c*. Mediante magnetometría de muestra vibrante se confirmó el orden ferromagnético a temperatura ambiente de todas las composiciones. La caracterización eléctrica mostró valores de permitividad relativa entre 10^{13} y 10^5 en un rango de frecuencia desde 10^2 hasta 5×10^6 Hz y pérdidas dieléctricas entre 10^3 y 1, teniendo un comportamiento de semiconductor. El compósito presentó un acoplamiento de magnetorresistencia con valores de hasta el 3 %.

Palabras Clave:

Manganita de lantano, Magnetocalórico, LaMnO_3 , Manganita dopada con estroncio, acoplamiento magnetoeléctrico.

Abstract

Magnetic refrigeration is an efficient technology with low environmental impact. An economical material is $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCM), but with a Curie temperature lower than ambient and a narrow working range. It is proposed to use two-phase magnetocalorics from mixtures of lanthanum manganites LCM doped with 0.2 mol of Cr and LCM doped with 0.1 mol of Sr, in 50-50 weight proportions. The presence of two phases, *Pbnm* and *R3c*, was confirmed by X-ray diffraction. Ferromagnetic order at room temperature was confirmed by vibrating sample magnetometry. The electrical characterization showed relative permittivity values between 10^{13} and 10^5 in a frequency range from 10^2 to 5×10^6 Hz and dielectric losses between 10^3 and 1, having a semiconductor behavior. The composite shown a coupling of magnetoresistance up to 3%.

Keywords:

Lanthanum Manganite, Magnetocaloric, LaMnO_3 , Strontium doped manganite, Magnetoelectric coupling.

1. Introducción

La refrigeración ha impactado significativamente sobre el desarrollo humano, permitiendo un aumento considerable en la calidad de vida de las personas y derivando en un progreso significativo del sector industrial y en la conservación de productos perecederos. Sin embargo, debido al crecimiento poblacional y sus necesidades, se prevé que en los años venideros habrá un aumento en la demanda de los sistemas de refrigeración industrial y doméstica, generando un incremento en la necesidad energética que no podrá ser satisfecha adecuadamente (Khosla *et al.*, 2021). Adicionalmente, algunos autores describen como en los sistemas de refrigeración actuales, basados en la compresión y expansión de gases, se emplean gases de efecto invernadero (GEI) que dañan la capa de ozono (Gauß, Homm *et al.*, 2016). Por tales motivos, la refrigeración magnética es una alternativa que resulta atractiva debido a su bajo impacto ambiental, gran eficiencia y

nula emisión de gases (Aprea *et al.*, 2014). La refrigeración magnética sustituye el uso de gases contaminantes, por materiales que presentan el efecto magnetocalórico (EMC). Este efecto consiste en la propiedad de cambio de su temperatura cuando se someten a un campo magnético variable (Bolarín-Miró *et al.*, 2020). Sin embargo, para que un material pueda ser empleado en refrigeración magnética doméstica o comercial no sólo debe poseer un elevado EMC, sino que también debe presentar una temperatura de Curie (T_C) cercana a la temperatura ambiente, un amplio rango de temperatura de trabajo y debe mantener sus propiedades eléctricas al ser sometido a un campo magnético externo (Nagaev, 2001). Las aleaciones base gadolinio poseen estas características, no obstante, su elevado costo y su baja estabilidad química en medios oxidantes han condicionado su utilización (Taboada-Moreno *et al.*, 2019). Esto ha derivado en la búsqueda de nuevos materiales que no se degraden tan fácilmente, que cuenten con procesos de producción menos complejos, que

*Autor para la correspondencia: fsanchez@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: sa439455@uaeh.edu.mx (Omar Sánchez Palacios), re295437@uaeh.edu.mx (Fidel Ivan Reyes Patricio), abolarin@uaeh.edu.mx (Ana María Bolarín-Miró), fsanchez@uaeh.edu.mx (Félix Sánchez-De Jesús), claudia.alicia.cortes@gmail.com (Claudia Alicia Cortés-Escobedo).

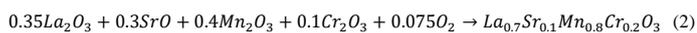
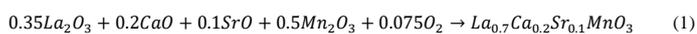
sean más competitivos económicamente y que presenten un efecto magnetocalórico considerable aplicando campos magnéticos de baja intensidad. Ante tal situación, los óxidos metálicos, especialmente las manganitas de lantano dopadas con metales alcalinotérreos han sido objeto de estudio como materiales para refrigeración magnética (González García *et al.*, 2022). Las manganitas de lantano dopadas poseen propiedades magnetocalóricas destacables, pero con un rango de temperatura de aplicación muy estrecho, alrededor de su temperatura de Curie, la cual es de 314 K y 286 K para $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ (LCaSM) y $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$ (LSMCr), respectivamente, limitando su aplicación (Gor'kov & Kresin, 2004). Adicionalmente, este tipo de manganitas presentan otra propiedad denominada magnetorresistencia, la cual se refiere al cambio de la resistencia eléctrica que sufre un material cuando se somete a un campo magnético, y que de acuerdo con lo observado por distintos autores (Jiráček *et al.*, 2003), se ve favorecido por la sustitución de cationes Cr^{3+} en los sitios ocupados por el Mn^{3+} en algunas manganitas de tierras raras. La importancia de esta propiedad en la refrigeración magnética se debe a que una disminución abrupta en la resistividad eléctrica puede propiciar la formación de corrientes de Foucault y al suceder en el mismo rango de temperatura que el EMC, puede influir negativamente en el desempeño del material.

En este contexto, en este trabajo se propone obtener un compuesto bifásico a partir de la mezcla de manganitas magnetocalóricas para incrementar el rango de temperatura de trabajo y estudiar el efecto de la presencia de un campo magnético externo sobre sus propiedades eléctricas-magnéticas tales como su permitividad relativa y su magnetorresistencia.

2. Desarrollo experimental

2.1 Síntesis de componentes y obtención de compuesto

Se sintetizaron polvos de dos manganitas de composición (LCaSM) y (LSMCr) mediante molienda de alta energía con un molino SPEX 8000D. Para ello, se emplearon contenedores de acero inoxidable de 60 cm³ utilizando una relación en peso de bolas: polvo de 10:1 para la obtención de 5 g de cada manganita. Los reactivos utilizados para la síntesis fueron La_2O_3 (Sigma Aldrich 99.9% de pureza), SrO (Sigma Aldrich 99.9% de pureza), CaO (Sigma Aldrich 99.9% de pureza), Mn_2O_3 (Sigma Aldrich 99.9% de pureza) y Cr_2O_3 (Sigma Aldrich 99.9% de pureza), en proporción estequiométrica para llevar a cabo las reacciones:



La mezcla de óxidos precursores se sometió a molienda durante 5 h. Posteriormente, los polvos activados mecánicamente, se trataron térmicamente a 1200 °C durante 4 h, para promover la difusión en estado sólido y asegurar la completa formación de las manganitas deseadas. Para la elaboración del compuesto, se mezclaron proporciones iguales de las manganitas sintetizadas (50 % en peso de cada una). La mezcla obtenida se compactó aplicando 1000 MPa y se sinterizó a la temperatura de 1100 °C durante 4 horas en atmósfera oxidante (aire) empleando un horno eléctrico de mufla tubular.

2.2 Caracterización de la estructura cristalina

Mediante difracción de rayos X (DRX) se determinó la estructura cristalina de las manganitas sintetizadas, así como de la mezcla de polvos para obtener el compuesto y del compacto sinterizado,

empleando un difractómetro marca Bruker, modelo D8 Advance. Se realizó un barrido desde 20 ° hasta 80 ° para el parámetro de 2θ, empleando radiaciones Cu-K_{α1} con una longitud de onda de 1.5418 Å.

2.3 Caracterización eléctrica y magnética

El comportamiento magnético de las manganitas sintetizadas, LCaSM y LSMCr, de la mezcla de ambos polvos y del compuesto consolidado (compactado y sinterizado), se llevó a cabo utilizando un magnetómetro de muestra vibrante MicroSense EV7, determinando el ciclo de histéresis magnético a una temperatura de 295 K (ambiente), aplicando un campo de ±18 kOe. La caracterización del comportamiento eléctrico y dieléctrico se realizó únicamente al compuesto consolidado, empleando un medidor LCR, marca Hioki 3532-50, a temperatura ambiente, en un rango de frecuencia desde 50 Hz hasta 5x10⁶ Hz. Previamente, los compactos fueron recubiertos con Au-Pd mediante la técnica de pulverización catódica (sputtering en inglés).

2.4 Caracterización morfológica

La morfología de los polvos de LCaSM y LSMCr y, así como del compuesto antes y después del sinterizado se analizaron empleando un microscopio óptico Keyence VHX-7000N.

2.5 Caracterización magnetorresistiva

El comportamiento magnetorresistivo fue caracterizado empleando un medidor LCR marca Hioki, modelo 3532-50 que opera en un rango de frecuencia de 50 Hz a 5x10⁵ Hz y un magnetómetro de muestra vibrante MicroSense EV7 aplicando un campo a ±18 kOe a 295K.

Resultados y discusión

3.1 Estructura cristalina

En la figura 1 se presentan los difractogramas de los polvos de LCaSM y LSMCr sintetizadas a partir de mezclas estequiométricas de La_2O_3 , SrO, CaO, Cr_2O_3 y Mn_2O_3 sometidas a molienda de alta energía durante 5 h y posteriormente tratadas térmicamente a 1200 °C durante 4 h.

Tal como se observa en la figura 1, todos los difractogramas muestran únicamente los picos característicos de las manganitas de lantano dopadas, congruente con el patrón correspondiente a la fase (LCaSM) (COD 1521096, grupo espacial *Pbnm*), y acorde con la composición seleccionada, por lo que se confirma que las manganitas se sintetizaron exitosamente, debido a que no se detectan picos que correspondan a los óxidos precursores u otras fases secundarias. El análisis de los difractogramas confirmó que la manganita de lantano dopada con Ca^{2+} y Sr^{2+} de composición (LCaSM) presenta estructura ortorrómbica, mientras que la manganita de lantano dopada con Cr^{3+} y Sr^{2+} de composición (LSMCr) (COD 1533730, *R3c*) posee una estructura romboédrica. Lo anterior se justifica con base en los radios de los cationes dopantes, ya que de acuerdo con las reglas de Hume-Rothery las distorsiones generadas en la estructura cristalina están relacionadas con la diferencia en el tamaño relativo de los iones huésped y dopante. De tal manera que el catión Sr^{2+} genera una dilatación de la red cristalina, como se observa en la Figura 2, donde se presentan las celdas unitarias de ambas estructuras, debido a que su radio iónico de 1.26 Å es mayor al del huésped del sitio intersticial octaédrico La^{3+} de 1.16 Å.

Por su parte, los cationes Ca^{2+} (1.12 Å) y Cr^{3+} (0.615 Å) promueven la contracción de la celda unitaria debido a que sus radios iónicos son menores a los de sus cationes huéspedes La^{3+} y Mn^{3+} (0.83 Å), respectivamente, ocupando este último un sitio intersticial octaédrico. Con base a lo comentado anteriormente, se puede concluir que la sumatoria de defectos puntuales generados por los cationes dopantes deriva en un alargamiento de la celda unitaria en el eje z (Figura 2a y 2b) a la vez que se promueve un desplazamiento del plano (100) de aproximadamente 2.746 Å en dirección paralela al eje y, mismo que se muestra en las (Figuras 2c, 2d y 2e), promoviendo una modificación de 30° del ángulo γ y una ligera variación de 0.02 Å del parámetro de red b (Tabla 1) en la celda unitaria de LSMCr.

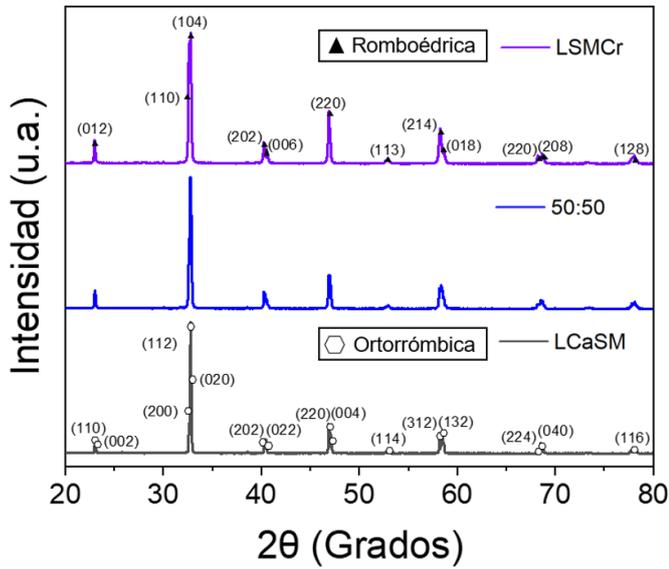


Figura 1: Difractogramas de las manganitas (LCaSM) y (LSMCr) obtenidas mediante molienda y tratamiento térmico. Se incluye el difractograma de la mezcla de las manganitas (relación en peso de 50:50) para el conformado de un compuesto.

Cabe mencionar, y de acuerdo con lo observado en la Figura 1, que se aprecia un ligero desplazamiento hacia ángulos menores de los picos característicos del patrón de difracción, a medida que aumenta el contenido de estroncio, indicando un aumento en el volumen de la celda unitaria (Sunita *et al.*, 2021), donde atribuyen la transformación de la estructura cristalina ortorrómbica a romboédrica a la concentración molar de cationes Sr^{3+} en el material.

Tabla 1: Parámetros de red de las manganitas LCaSM y LSMCr.

Muestra	Parámetro de red (Å)			Ángulos (°)		
	a	b	c	α	β	γ
LCaSM	5.492	5.472	7.734	90	90	90
LSMCr	5.4925	5.4925	13.3343	90	90	120

Con respecto al difractograma de la mezcla 50:50 de las manganitas LCaSM y LSMCr mostrado en la Figura 1, es posible observar los picos característicos de las fases ortorrómbica y romboédrica con una ligera disminución en su intensidad denotando la presencia y superposición de las fases de las manganitas precursoras. Esto sucede debido a que los polvos de las manganitas precursoras, únicamente se encuentran mezcladas, es decir, no se produjeron reacciones químicas que dieran lugar a procesos de transferencia de masa que permitieran la formación de nuevas fases, logrando el objetivo de este trabajo, la obtención de un compuesto bifásico.

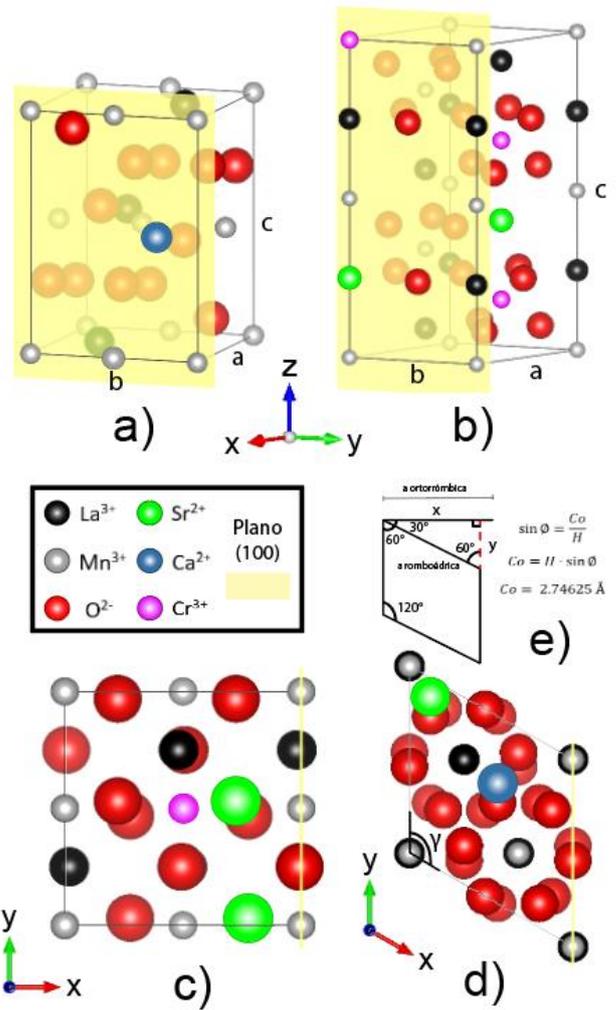


Figura 2: Celda unitaria de las manganitas sintetizadas: a) (LCaSM) y b) (LSMCr) c) Vista paralela al plano (100) estructura (LCaSM) d) Vista paralela al plano (100) estructura (LSMCr) e) Desplazamiento del plano (100).

Por otro lado, en la Figura 3, en la que se presentan los difractogramas del compuesto en verde (sólo compactado) y del compuesto sinterizado a 1100°C durante 4 h. En esta figura es posible observar que en el compuesto en verde (sin sinterizar) se pueden identificar picos de difracción correspondientes a los planos característicos de las manganitas LCaSM y LSMCr. Del mismo modo, en el difractograma del compuesto sinterizado, también se puede observar la presencia de las fases ortorrómbica y romboédrica correspondiente a la presencia de los materiales precursoros (manganitas), que era el objetivo de este estudio, obtener un compuesto bifásico con la presencia de las dos fases originales. Sin embargo, es posible apreciar un ligero desplazamiento de los picos característicos de ambas manganitas, en particular hacia ángulos menores, lo cual se relaciona con cambios en los parámetros de red, provocados por difusión atómica en la interfase entre partículas de ambas manganitas, lo cual provoca distorsiones de la celda cristalina.

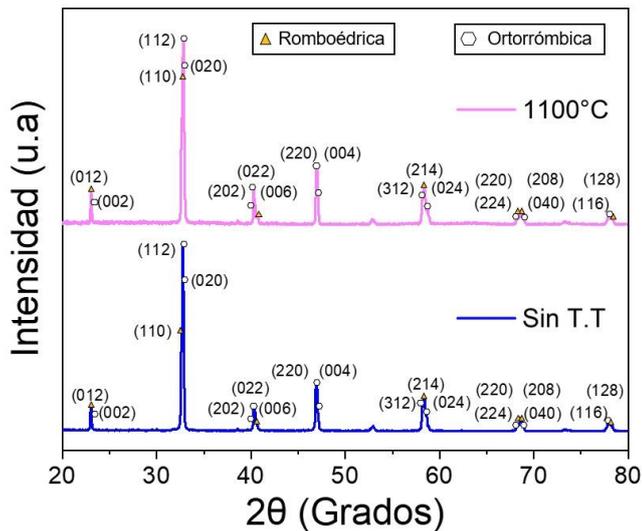


Figura 3: Difractograma del compuesto en verde (Sin TT) y sinterizado de (LCaSM):(LSMCr) con una relación en peso 50:50.

3.2 Caracterización magnética

El comportamiento magnético de los polvos de las dos manganitas LCaSM y LSMCr y de la mezcla de ambas fases, se determinó analizando sus ciclos de histéresis, mismos que se presentan en la Figura 4, donde se observa que las tres muestras presentan un comportamiento típico de un material ferromagnético suave, el cual es resultado de un conjunto de interacciones magnéticas y estructurales, siendo el doble intercambio (DI), el súper intercambio (SI) y el efecto Jahn-Teller (JT) las más destacadas. Tal como se aprecia, a pesar de que la LCaSM y la LSMCr poseen un comportamiento ferromagnético similar, los ciclos de histéresis a temperatura ambiente (300 K) muestran una diferencia significativa en algunos de los parámetros magnéticos, los cuales se muestran en la tabla 2, donde se presentan los valores extraídos de los ciclos de histéresis, particularmente la magnetización remanente (M_R), la magnetización específica (M_e) a 18 kOe y el campo coercitivo (H_C). Estos valores se relacionan con el efecto de su distinta temperatura de Curie o temperatura de transición del comportamiento ferromagnético a paramagnético de ambos materiales, ya que mientras que LCaSM posee una temperatura de Curie de 314 K, la LSMCr posee una T_C de 286 K. De tal manera que a diferencia de LCaSM, el orden magnético de LSMCr se encuentran prácticamente en estado paramagnético, disminuyendo considerablemente los valores de magnetización. Por su parte, el campo coercitivo presentado por las manganitas precursoras es atribuido a las interacciones magnéticas de DI y SI, donde una mayor influencia de interacciones de doble intercambio favorece a la disminución del H_C . De tal manera que una reducción de las interacciones de DI a través del dopaje con Cr^{3+} , debilita la dependencia del orden magnético con la alineación de los momentos magnéticos dando como resultado un aumento en su campo coercitivo.

Por su parte, el ciclo de histéresis magnético de la mezcla de polvos con relación 50:50 de LCaSM y LSMCr sin someter a un tratamiento térmico, muestra un comportamiento intermedio entre ambas fases, en lo que respecta a los valores de magnetización específica, denotando la superposición y presencia en proporciones similares de ambas fases, lo cual se debe a que la magnetización específica es una propiedad de masa, por lo tanto, depende directamente de la proporción en peso de cada uno de los componentes del compuesto. Adicionalmente, el aumento en la coercitividad se debe a fenómenos de anisotropía magnética del

compósito, ya que la presencia de dos fases diferentes, su distribución y la heterogeneidad en la forma de las partículas provoca que las propiedades magnéticas varíen dependiendo de la dirección en la que sean medidas.

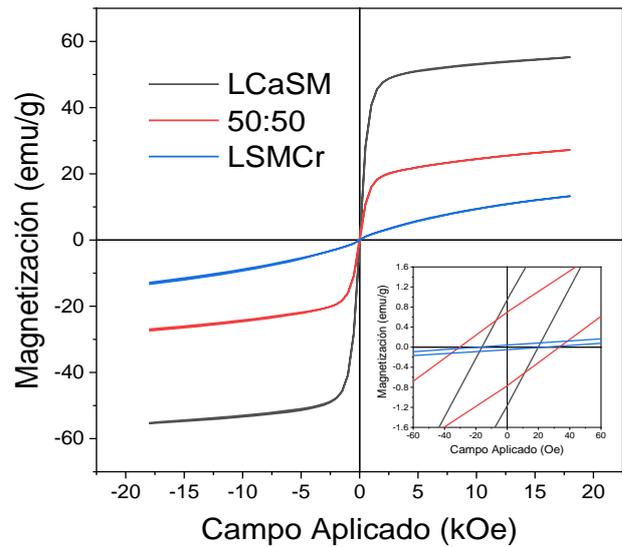


Figura 4: Ciclos de histéresis magnética de polvos de manganitas LCaSM y LSMCr y de la mezcla de las manganitas (relación en peso de 50:50).

Una vez descrito el comportamiento de los polvos de las dos manganitas por separado y de su mezcla, se obtuvo el ciclo de histéresis magnética del compuesto sinterizado, mostrado en la Figura 5, con la finalidad de analizar el efecto del procesamiento (compactado y sinterizado) sobre las propiedades magnéticas. Primeramente, se observa un aumento en la magnetización específica en la muestra sinterizada con respecto a la mezcla de polvos. Esto se debe principalmente al efecto producido por la densificación de la mezcla de polvos, lo cual mejora la sinergia de la magnetización que aportan las partículas e incrementando los valores de magnetización específica para la muestra consolidada.

Adicionalmente, observando el campo coercitivo de ambas muestras, se observa una variación prácticamente insignificante, como se presenta en la Tabla 2, esto se debe a que la coercitividad es mayormente influenciada por el tamaño de grano y la presencia de defectos como dislocaciones e inclusiones, ya que dificultan el movimiento de las paredes de los dominios magnéticos (Flavio de Campos, 2014). Por otro lado, la magnetización remanente presenta un ligero aumento en la muestra consolidada.

El compuesto consolidado se caracterizó eléctricamente, con el fin de conocer sus propiedades eléctricas y dieléctricas en función de la frecuencia a temperatura ambiente, los resultados, presentados en las Figura 6-8, muestran que la conductividad en corriente alterna permanece constante, desde bajas frecuencias, con valores aproximados de 10^2 hasta magnitudes cercanas a 10^8 Hz. Posteriormente, a partir de 10^8 Hz las muestras comienzan a presentar un aumento progresivo en la conductividad eléctrica. Este comportamiento eléctrico se debe a que la conducción se lleva a cabo a través de mecanismos de corto y largo alcance llevados a cabo por polarones, es decir, por la interacción existente entre la estructura cristalina, los huecos y el electrón itinerante que se desplaza a través de cationes Mn^{4+} y Mn^{3+} . Dichos polarones presentan movimientos de translación largos cuando el material es sometido a bajas frecuencias, sin embargo, cuando se alcanzan

valores de 10^8 se promueve el mecanismo de corto alcance que consiste en el movimiento oscilante del electrón itinerante, derivando en un aumento en la conductividad (Belmabrouk & Alharbi, 2023).

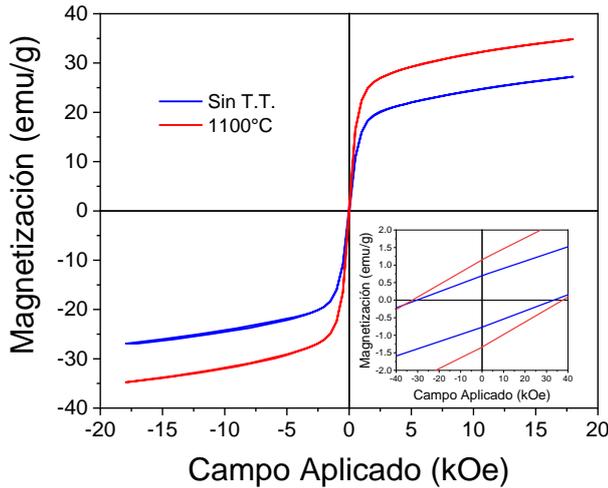


Figura 5: Ciclo de histéresis magnética del compuesto (LCaSM) y (LSMCr) con una relación en peso de 50:50 en polvo (Sin TT) y sinterizado a 1100 °C.

Tabla 2: Valores de las propiedades magnéticas, de las manganitas LCaSM, LSMCr y el compuesto 50:50 en polvo y sinterizado.

	H _C (Oe)	M _R (emu/g)	M _c 18kOe (emu/g)
LCaSM	18	1.05	55.4
LSMCr	18	0.05	13.35
50:50 en polvo.	32.3	0.73	26.93
50:50 sinterizado	33.1	1.24	34.18

Si bien, no se esperaba que el compuesto sintetizado presentara polarización eléctrica, se consideró importante evaluar el efecto de los límites de grano, defectos y deformaciones en la estructura cristalina a temperatura ambiente sobre la permitividad relativa y las pérdidas dieléctricas. A bajas frecuencias, se observaron valores de permitividad muy elevados asociados al efecto Maxwell-Wagner que establece que los valores de permitividad a bajas frecuencias se ven fuertemente influenciados por mecanismos de polarización interfacial, fases diferentes, límites de grano, porosidad y demás defectos en el material (Télez-Tovar et al., 2023). A frecuencias más elevadas, se observa que el mecanismo de polarización iónica es el encargado de determinar el comportamiento del material, donde a medida que aumenta la frecuencia, los portadores de carga no son capaces de alcanzar su posición de equilibrio (Polarización) y por lo tanto la permitividad relativa disminuye gradualmente.

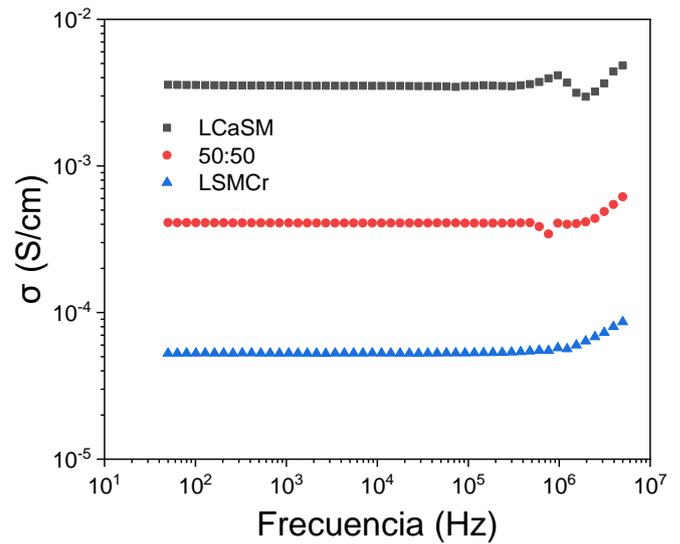


Figura 6: Conductividad (AC) de las manganitas (LCaSM), (LSMCr) y el compuesto con una relación en peso de 50:50, en función de la frecuencia.

Por su parte, las pérdidas dieléctricas del material, mostradas en la figura 8, están relacionadas con el movimiento de los portadores de carga libres, para el caso de las dos manganitas semiconductoras que constituyen el compuesto, los portadores de carga son iones y electrones (conductividad mixta) y a bajas frecuencias se manifiestan grandes pérdidas debido al estado conductor que es intrínseco a ambos materiales, a elevadas frecuencias, los portadores de carga no tienen tiempo suficiente para relajarse en los sitios vacantes, ocasionando menores pérdidas.

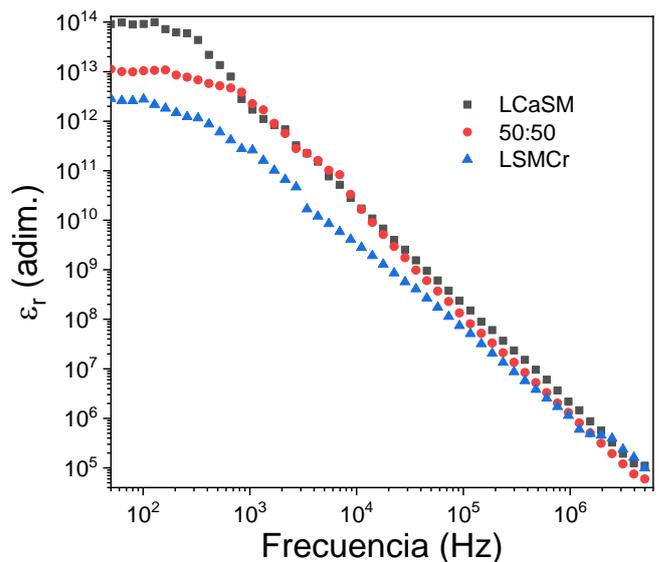


Figura 7: Permitividad relativa de LCaSM, LSMCr y el compuesto con una relación en peso de 50:50, en función de la frecuencia.

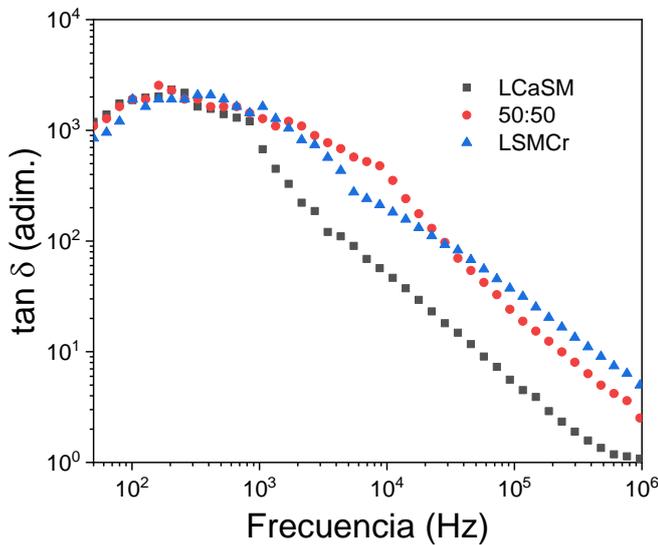


Figura 8: Pérdidas dieléctricas, tangente delta, de LCaSM, LSMCr y el compuesto LCaSM: LSMCr con una relación en peso de 50:50, en función de la frecuencia.

3.3 Caracterización morfológica

Se realizó un análisis de la apariencia superficial del material y la morfología de las partículas por medio de micrografías obtenidas con microcopia óptica digital, las cuales se muestran en las figuras 9 y 10, respectivamente.

En primer lugar, es posible apreciar en la Figura 9, en la que se presentan las micrografías obtenidas mediante microcopia óptica de los compactos con magnificación de 500 x, la presencia de una gran cantidad de poros que varían en función de la composición. Particularmente, la muestra que presentan un mayor número de porosidad, con tamaños en un rango desde 5 μm hasta valores mayores a 50 μm , corresponde a la manganita de calcio-estroncio LCaSM (Fig. 9a), pero es importante señalar que la distribución de poros en esta composición es homogénea. En contraste con la manganita pura de estroncio-cromo, LSMCr (Figura 9b), que se percibe cualitativamente una menor cantidad de poros y de menor tamaño de partícula, en comparación a la que presenta la manganita de calcio-estroncio. Adicionalmente, la manganita de calcio-estroncio presenta una distribución de tamaño de partícula más amplia, la menor porosidad permite inferir que el cromo es un elemento que inhibe el crecimiento de grano y adicionalmente favorece la densificación del material. Por su parte, en el compuesto mostrado en a Fig. 9c, muestra un comportamiento intermedio entre los dos compuestos (manganitas) que lo conforman, tanto en cantidad como en tamaño de los poros que se pueden observar.

De manera análoga y para observar con mayor detalle la morfología y tamaño de los granos metalográficos de cada uno de los compactos sinterizados, en la Figura 10 se presentan micrografías de los compactos analizados a mayores aumentos, particularmente magnificaciones de 6000 X, donde se puede apreciar de mejor manera el tamaño de grano metalográfico, la morfología y la distribución del tamaño de grano. Para ello se realizó una cuantificación de los tamaños de grano empleado un analizador de imagen, obteniendo en todos los compactos distribuciones monomodales de los tamaños.

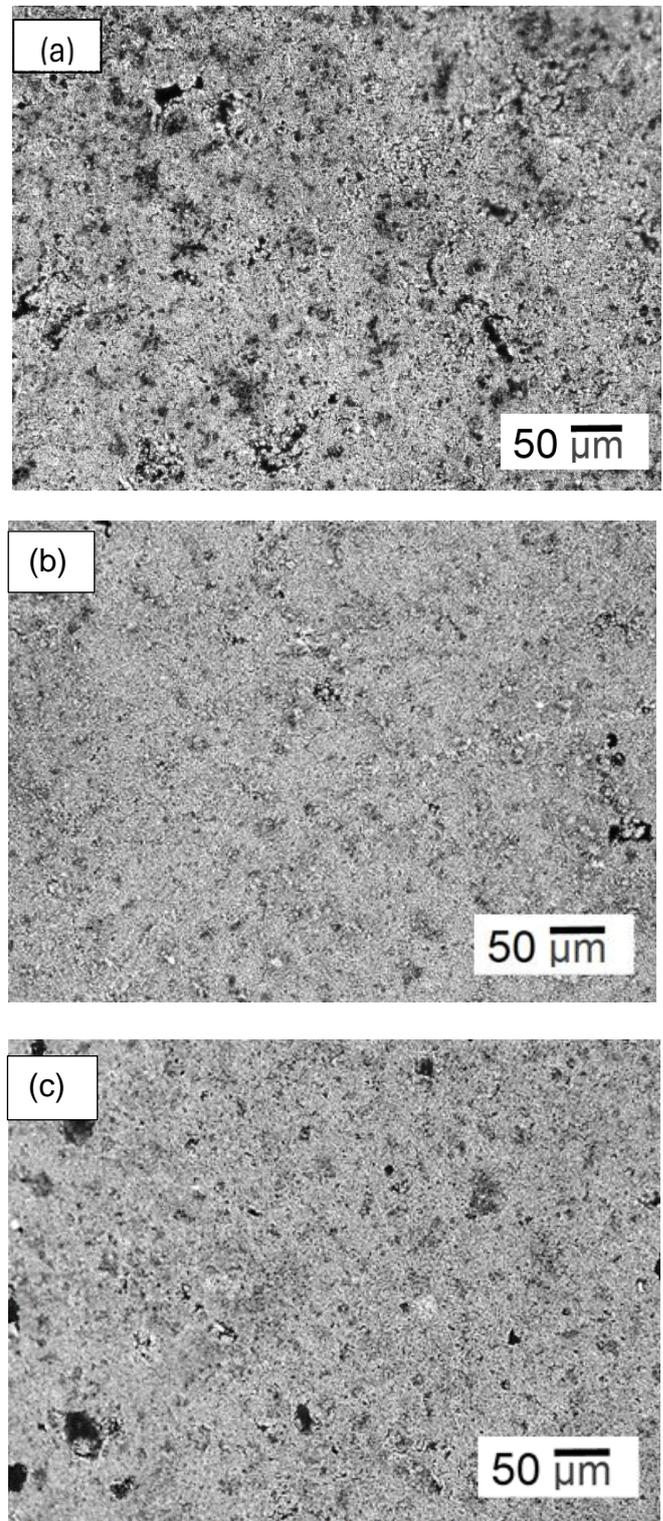


Figura 9: Micrografías obtenidas con microscopía óptica digital de compactos sinterizados de composición: (a) LCaSM, (b) LSMCr y (c) LCaSM: LSMCr, en una proporción 50:50.

Tal como se observa, la fase LCaSM (Fig. 10a) presenta un tamaño medio de partícula de 0.917 μm . Por otro lado, LSMCr (Fig. 10c) posee un tamaño medio de partícula de 0.386 μm , derivando en una mayor cantidad de límites de grano, influyendo en los resultados obtenidos en la permitividad relativa (Rychetský, Petzelt, & Ostapchuk, 2002), tal como se presentó en párrafos anteriores.

La muestra del compuesto LCaSM: LSMCr (Fig. 10b), resultó con un tamaño medio de partícula de 0.837 μm con una distribución homogénea de las dos fases que lo constituyen.

La amplia distribución del tamaño de grano metalográfico obtenida es atribuida al método de síntesis, ya que la molienda de alta energía no permite obtener distribuciones de tamaño estrechas como ocurre con los métodos químicos, sin embargo, permite disminuir los tamaños de poros, debido a que el proceso mecánico activa las partículas incrementando la energía en el material, y por lo tanto requiriendo menor energía durante la sinterización (Olivares-Lugo et al., 2022).

Cabe mencionar que el análisis mediante microscopia óptica permite proponer modificaciones en los parámetros de procesamiento, por ejemplo, incrementar el tiempo de sinterización, con la finalidad de incrementar el tamaño de gran y reducir los límites de grano, además de incrementar la densificación del material lo cual propiciaría mejoras en las propiedades eléctricas. En el caso particularmente estudiado, las condiciones de compactación y sinterización fueron adecuadas, debido a que la cantidad de poros en el compuesto, que es el objeto de interés de este tamaño, es adecuada.

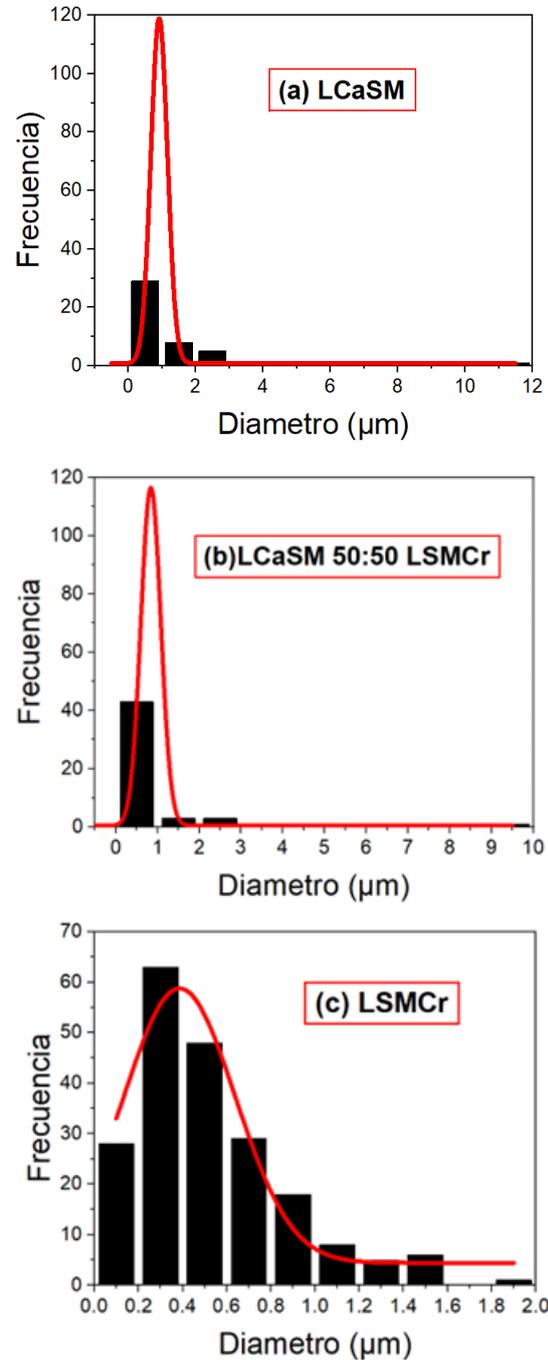
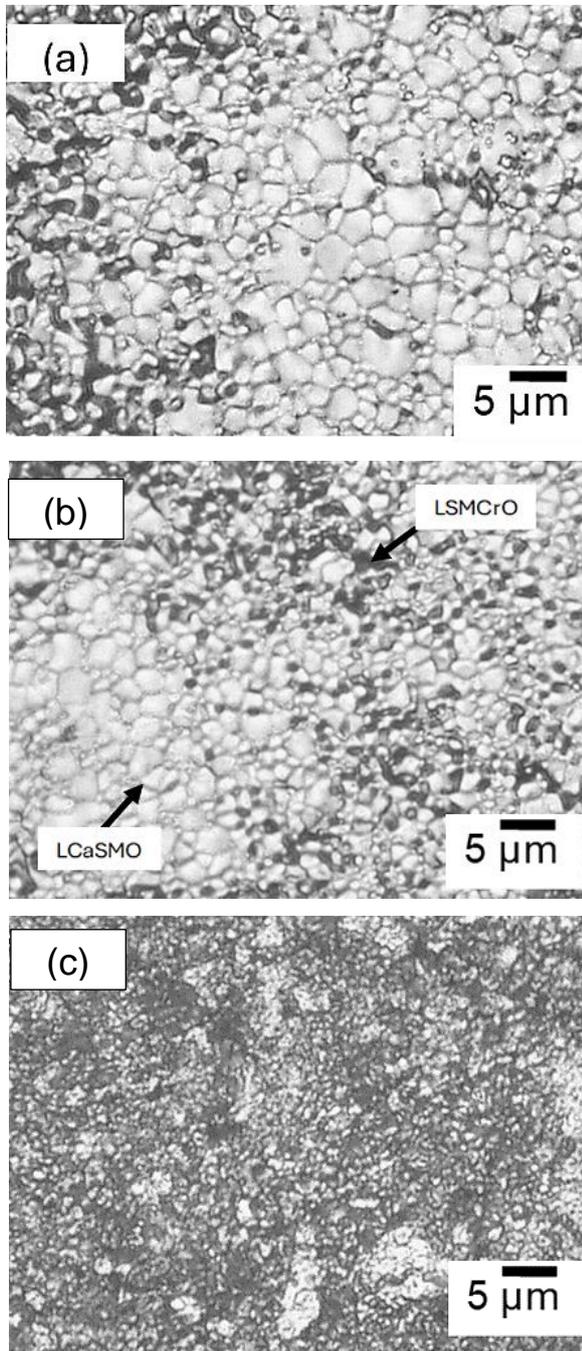


Figura 10: Micrografías obtenidas con microscopia óptica y gráficos con distribución de tamaños de partícula para las compactos sinterizados de composición: (a) LCaSM, (b) LCaSM: LSMCr, en una proporción 50:50, (c) LSMCr.

3.4 Caracterización magnetorresistiva

En la figura 11, se presenta la magnetorresistencia del compuesto LCaSM: LSMCr (50:50), calculada a través de las mediciones de resistividad a diferentes frecuencias y aplicando distintos campos magnéticos, para los cálculos se utilizó la siguiente ecuación.

$$MR (\%) = \frac{\rho_M - \rho_0}{\rho_0} \quad (3)$$

Donde, MR representa la magnetorresistencia del material expresada en porcentaje, ρ_0 indica la resistividad del material sin la aplicación de un campo magnético externo y, por último, ρ_M representa la resistividad medida bajo la acción de un campo magnético externo.

Tal como se observa en los resultados de magnetorresistencia mostrados en la Figura 11, el compuesto presentó un aumento en la magnetorresistencia al incrementar la frecuencia, cuando se aplican campos menores a ± 3 kOe. Resulta de interés el comportamiento observado a 50 Hz donde el compuesto mostró un aumento en su magnetorresistencia a cualquier valor de campo aplicado, este fenómeno podría atribuirse a las interacciones entre el campo magnético y la energía necesaria para promover transiciones electrónicas dentro del compuesto, donde a bajas frecuencias, prácticamente en DC, se tiene una mayor oposición al movimiento de los transportadores de carga, sin embargo, se deberá estudiar este fenómeno con mayor profundidad en el futuro, cabe mencionar que este comportamiento es deseado en aplicaciones magnetocalóricas, debido a que un aumento en la resistividad del material disminuye las Corrientes de Eddy.

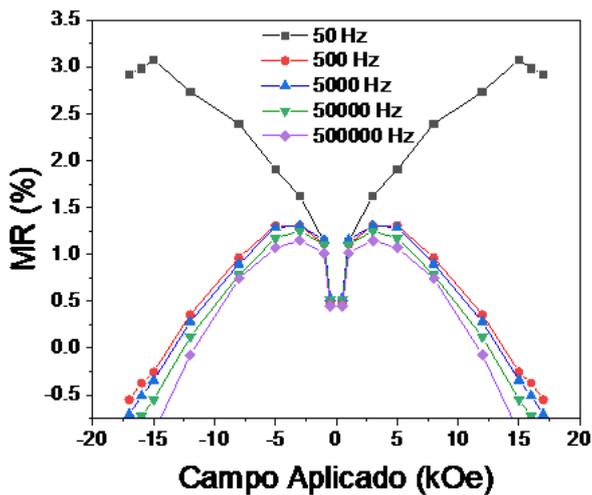


Figura 11: Magnetorresistencia del compuesto LCaSM: LSMCr con una relación en peso de 50:50 a diferentes frecuencias y campos magnéticos.

Finalmente, es posible observar en la Figura 11, en un rango de frecuencia desde 10^2 hasta 10^5 Hz, el compuesto presentó un comportamiento y valores similares, donde a campos mayores a ± 3 kOe el material comenzó a presentar una disminución en la magnetorresistencia hasta alcanzar valores negativos a partir de la aplicación de un campo externo de ± 15 kOe.

Conclusiones

Se sintetizaron exitosamente, mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico a 1200 °C, dos manganitas de lantano co-dopadas, una con calcio con estructura ortorrómbica y otra con cromo con estructura romboédrica. Se obtuvo un compuesto mezclando proporciones iguales en peso de las manganitas sintetizadas. Las manganitas co-dopadas, al igual que el compuesto, muestran comportamiento ferromagnético, con valores de magnetización apropiados para aplicaciones magnetocalóricas. Adicionalmente, en la caracterización dieléctrica, comparando con las manganitas precursoras, el compuesto mostró valores intermedios, asimismo, en los tres casos se observa un comportamiento semiconductor. Por otro lado, mediante microscopía óptica, en el compuesto se evidenció la distribución homogénea de las fases precursoras, sin distinguirse la formación de alguna interfase en los límites de grano, condición deseada para su aplicación como material magnetocalórico. Finalmente, las curvas de magnetorresistencia permiten inferir el acoplamiento entre los órdenes magnético y eléctrico, denotando valores mayores a cero hasta campos de ± 15 kOe, lo cual favorece su aplicación en la refrigeración magnética.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías de México (CONAHCyT) bajo el proyecto CF-2023-I-769. F. I. Reyes Patricio agradece al CONAHCyT la beca otorgada para realizar sus estudios de doctorado.

Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

Referencias

- Aprea, C., Greco, A., & Maiorino, A. (2014). Magnetic refrigeration: a promising new technology for energy saving. *International Journal of Ambient Energy*, 37(3), 294-313. doi: <https://doi.org/10.1080/0143075.0.2014.962088>.
- Belmabrouk, H., & Alharbi, T. (2023). Dielectric properties and conduction mechanism of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$ perovskite manganite. *Journal of Taibah University for Science*, 17, 1-11. doi: <https://doi.org/10.1080/16583655.2023.2204809>
- Bolarín-Miró, A. M., Taboada-Moreno, C. A., & Cortés-Escobedo, C. (2020). Effect of high-energy ball milling on the magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$. *Applied Physics A*, 126(5), 369. doi: <https://doi.org/10.1007/s00339-020-03555-w>.
- Flavio de Campos, M. (2014). Coercivity Mechanism in Hard and Soft Sintered Magnetic Materials. <https://www.scientific.net/MSF.802.563-568>. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.802.563>.
- Gauß, R., Homm, G., & Gutfleisch, O. (2016). The Resource Basis of Magnetic Refrigeration. *Journal of Industrial Ecology*, 21(5), 1291-1300. doi: <https://doi.org/10.1111/jiec.12488>.
- González García, I., Sánchez-De Jesús, F., Rosales González, O., Cortés-Escobedo, C. A., & Bolarín-Miró, A. M. (2022). Comportamiento magnetocalórico en manganitas lantano-estroncio dopadas con cobalto. *PÁDI Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*, 10(7), 109-112. doi: <https://doi.org/10.29057/icbi.v10iespecial7.9932>.

- Gor'kov, L. P., & Kresin, V. Z. (2004). Mixed-valence manganites: fundamentals and main properties. *Physics Reports*, 400(3), 149-208. doi: <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2004.08.003>.
- Jiráček, Z., Hejtmánek, J., Knížek, K., Martin, C., Maignan, A., & Hervieu, M. (2003). Magnetoresistive behavior of Cr-doped manganites $\text{Pr}_{0.44}\text{Sr}_{0.56}\text{MnO}_3$. *Journal of Applied Physics*, 93(10), 8083-8085. doi:10.1063/1.1556939.
- Khosla, R., Miranda, N. D., Trotter, P. A., Mazzone, A., Renaldi, R., McElroy, C. McCulloch, M. (2021). Cooling for sustainable development. *Nature Sustainability*, 201-208.
- Nagaev, E. L. (2001). Colossal-magnetoresistance materials: manganites and conventional ferromagnetic semiconductors. *Physics Reports*, 346(6), 387-531. doi: [https://doi.org/10.1016/S0370-1573\(00\)00111-3](https://doi.org/10.1016/S0370-1573(00)00111-3).
- Olivares-Lugo, L. I., Sánchez-De Jesús, F., Rosales-González, O., Cortés-Escobedo, C. A., Barba-Pingarrón, A., & Bolarín-Miró, A. M. (2022). Evidence of magnetodielectric coupling in bismuth doped lanthanum ferrite obtained by high-energy ball milling. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 643, 1-9. doi: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.414190>.
- Rychetský, I., Petzelt, J., & Ostapchuk, T. (2002). Grain-boundary and crack effects on the dielectric response of high-permittivity films and ceramics. *Applied Physics Letters*, 81(22), 4224-4226. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1525394>
- Sunita, K., Shailendra, R., Sonali, B., Leena, J., Wojciech, S., & Piotr, W. (2021). Structural, magnetic and transport properties of Ca and Sr-doped Lanthanum manganites. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 31(4)
- Taboada-Moreno, C. A., Ramírez-Ramírez, D., Bolarín-Miró, A. M., Sánchez-De Jesús, F., Cortés, C. A., & Ramírez-Cardona, M. (2019). Propiedades magnetocalóricas y estructurales de la manganita de lantano dopada con calcio ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $0 \leq x \leq 0.4$). *Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales*, 6(6), 101-107. doi: <https://doi.org/10.29057/aactm.v6i6.5007>.
- Téllez-Tovar, X. J., Rivera-Hernández, J. A., Aguirre-Espinosa, J. C., Rosales-González, O., Bolarín-Miró, A. M., & Sánchez-De Jesús, F. (2023). Efecto de sinterizado sobre las propiedades de la ferrita de lantano-níquel. *Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales*, 10(10), 43-47.
- Tokura, Y., & Tomioka, Y. (1999). Colossal magnetoresistive manganites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200(1-3), 1-23. doi: [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00352-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00352-2).