

Propiedades magnetocalóricas y estructurales de la manganita de lantano dopada con calcio ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $0 \leq x \leq 0.4$)

C.A. Taboada-Moreno¹, D. Ramírez-Ramírez¹, A.M. Bolarín-Miró¹,
F. Sánchez-De Jesús¹, C.A. Cortés², M. Ramírez-Cardona¹

¹ Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo Mineral de la Reforma, 42184. Hidalgo, México. anabolarin@msn.com; fsanchez@uaeh.edu.mx, mariusr@uaeh.edu.mx

² Centro de Investigación e Innovación Tecnológica del Instituto Politécnico Nacional, 02250. Ciudad de México, México

*Autor de correspondencia: ctaboadam01@gmail.com

RESUMEN

Las manganitas tipo ABO_3 , particularmente las dopadas con metales alcalinotérreos (Ca^{2+}), $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, son materiales de gran interés por sus extraordinarias propiedades tecnológicas, particularmente por su posible aplicación en refrigeración magnética. El objetivo de este trabajo fue analizar el comportamiento magnetocalórico de compuestos tipo $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, los cuales se sintetizaron mediante molienda de alta energía durante 5 h, asistida con tratamiento térmico hasta 1100 °C. Mediante DRX se corroboró la síntesis de manganitas ortorrómbicas con estructura cristalina tipo perovskita, con distintas concentraciones de dopante. La magnetometría de muestra vibrante demostró el orden paramagnético a temperatura ambiente, se obtuvieron las temperaturas de Curie (T_c) entre 143 K a 243 K, siendo la manganita $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ la de mayor interés. Asimismo, se obtuvieron las isoterms magnéticas alrededor de la T_c , para la composición ($x=0.3$). Su análisis permitió analizar el efecto magnetocalórico, a través de la determinación del cambio de entropía magnética ($-\Delta S$), la cual varió entre 3 a 7.43 $\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$, y la capacidad de refrigeración (RC), la cual se obtuvo en el rango de 24.18 a 93.29 J kg^{-1} . El incremento en el nivel de dopaje (x), produce un aumento en la temperatura de Curie, y en el cambio de entropía magnética, determinado que la composición ($x=0.3$) es la que mejores propiedades presenta.

Palabras Clave: manganita, molienda de alta energía, magnetocalórico.

1. INTRODUCCIÓN.

El efecto magnetocalórico (EMC) que presentan algunos materiales es una propiedad intrínseca que consiste en un cambio de su temperatura interna al aplicarle un campo magnético variable, esto se debe al acoplamiento de la subred magnética (spines) con el campo magnético externo. Es por lo anterior, que todos los materiales ferromagnéticos presentan el EMC, sin embargo, lo hacen en diferente grado en función de sus características magnéticas.

Sobre la base del efecto magnetocalórico y su capacidad para trabajar en un ciclo de refrigeración magnética [1], para que un material sea un buen candidato para un sistema de refrigeración magnética, debe poseer algunas características como: elevado efecto magnetocalórico, – i.e. produce una elevada variación de temperatura en un proceso adiabático por efecto del cambio de campo magnético externo–, y presentar una Temperatura de Curie (T_c) alrededor de la temperatura ambiente o de operación del sistema de refrigeración, dado que es la temperatura a la que se promueve el mayor cambio de entropía interna del sistema.

Los primeros materiales empleados como materiales magnetocalóricos, y que cumplen algunas de las características ideales para esta aplicación, fueron los materiales metálicos base gadolinio debido a que presentan un efecto magnetocalórico muy elevado, siendo capaces de elevar la temperatura del material de 4 a 5 grados por cada Tesla que se le aplica [2-3].

Sin embargo, muchos de los materiales MC metálicos, los más estudiados hasta el momento, presentan una (T_c) muy alejada de la temperatura ambiente, un rango de aplicación es muy estrecho, elevada tendencia a combinarse con el oxígeno del ambiente y son muy costosos de obtener. Este comportamiento ha promovido el estudio de materiales, especialmente los cerámicos, como alternativa viable a las aleaciones metálicas magnetocalóricas, ya que evitan muchos de los problemas que presentan los metales, especialmente aquellos que se relacionan con sus efectos ecológicos, su costo y la interacción con el medio oxidante del ambiente.

Entre todos los cerámicos, las manganitas son interesantes, especialmente las del tipo ABO_3 [4] que poseen una estructura perovskita, las cuales al ser dopadas con metales alcalinos o alcalino-térreos y el uso de técnicas de procesamiento tal como la molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico, permiten modular su temperatura de transición en el rango desde 250 K hasta 350 K , presentan alta resistencia eléctrica, adecuada conductividad térmica, son inertes al ambiente oxidante, fáciles de procesar, económicos y eco-amigables.

Se han realizado numerosas investigaciones en referencia al estudio de las manganitas ($AMnO_3$, A=tierra rara), no precisamente enfocadas en sus propiedades magnetocalóricas, sino por sus extraordinarias propiedades magnéticas y electrónicas [5], tales como la magneto-resistencia colosal [6] y la inducción de cambios estructurales por aplicación de campos magnéticos [7], a las que se le suma su efecto magnetocalórico.

La sustitución de posiciones A por un catión divalente, que ocupan los elementos de tierras raras con valencia 3+, promueve la conversión de Mn^{3+} en Mn^{4+} , para mantener la neutralidad iónica del compuesto, lo cual genera movilidad en los electrones, que se relaciona con el comportamiento ferromagnético (FM) entre los cationes del manganeso de acuerdo al modelo de doble intercambio (DI), el cual explica las propiedades magnéticas y de transporte tan especiales que presentan las manganitas [8,9].

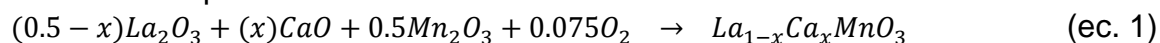
Las manganitas en condiciones ideales, son materiales antiferromagnéticos (AF) por el modo en que sus espines o momentos magnéticos se encuentran ordenados en la estructura (antiparalelos) que genera una interacción de super-intercambio entre los

cationes Mn^{3+} vía el ion diamagnético O^{2-} ($Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{3+}$), por lo que el procesamiento puede afectar a las mismas. Del mismo modo, al ser dopados, las interacciones magnéticas responsables de este comportamiento (en este caso del tipo doble intercambio), están muy afectadas por aspectos estructurales; por lo tanto, se puede modular esta interacción. Como consecuencia, algunas de sus propiedades magnéticas— e.g. la temperatura de Curie (T_c)— pueden variar debido al incremento del ángulo de enlace $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$, que regulan las interacciones magnéticas.

De entre todas las manganitas, las de lantano dopada con calcio, de fórmula general $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, son una de las que despiertan mayor interés por sus propiedades electrónicas y magnéticas, además por su sencillo procesamiento, son económicas y con las que es fácil modular muchas de sus propiedades [10]. De acuerdo a Schiffer [8], las manganitas de lantano dopadas con calcio presentan un rango de comportamientos magnéticos que dependen mucho del método de procesamiento y del nivel de dopaje, lo cual brinda amplio campo de aplicación a este tipo de materiales. Entre todas las manganitas de lantano dopadas con calcio, aquellas que son dopadas en el rango de concentración de calcio desde 0 hasta 0.4, representan una buena oportunidad para su aplicación como material magnetocalórico, puesto que muestran comportamiento ferromagnético y una temperatura de Curie entre 170 a 250 K,. Sin embargo, el empleo de la molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico puede promover modificaciones estructurales que afecten en las propiedades magnetocalóricas, específicamente a la T_c , pues esta técnica ha demostrado que produce cambios en la solubilidad de sistemas cerámicos, por lo que es viable esperar cambios en las propiedades generadas por este método de síntesis [11].

2. PARTE EXPERIMENTAL.

Para el desarrollo experimental, se emplearon óxidos como materiales de partida o precursores. Las $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$, $\Delta x = 0.1$) se sintetizaron mediante molienda de alta energía a partir de mezclas de La_2O_3 (Sigma Aldrich 99.9% de pureza), CaO (Sigma Aldrich 99% de pureza), y Mn_2O_3 (Sigma Aldrich 99% de pureza). Las relaciones estequiométricas de estos precursores se molieron durante 5 h usando un molino de alta energía (SPEX modelo 8000D), de acuerdo con la (ecuación 1), con valores de x que van de 0 a 0.4 en incrementos de 0.1



Terminada la molienda, el polvo se sometió a un tratamiento térmico en una atmósfera de aire a 1100 C durante 2 h. Estas condiciones experimentales se seleccionaron de acuerdo con los procedimientos descritos previamente [12]. La estructura cristalina de las muestras se determinó utilizando un difractómetro Bruker D8 Advance con radiación $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$). Además, se usó el software de Análisis de materiales usando difracción (MAUD) para el refinamiento de Rietveld de los patrones de difracción de rayos X (XRD). Los datos cristalográficos se obtuvieron de la Base de Datos de Estructura de Cristal Inorgánica (ICSD). El efecto magnetocalórico se determinó utilizando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) MicroSense con un campo magnético aplicado máximo de 1.8 T con control de temperatura. La tasa de barrido del

campo magnético fue de 10 Oe s^{-1} para evitar cualquier efecto relacionado con condiciones no isotérmicas en la magnetización [13]

3. RESULTADOS

La Figura 1 muestra los patrones de DRX de las mezclas estequiométricas de La_2O_3 , CaO y Mn_2O_3 para obtener $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$, $\Delta x = 0.1$), procesado durante 5 h y posteriormente teniendo un recocido a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. El patrón de difracción XRD correspondiente manganita de lantano sin dopar ($x = 0$) presenta los picos de difracción de la fase de manganita de lantano cúbica. Además, los materiales de partida no se pueden detectar, lo que revela que la reacción mostrada en la ecuación 1 se ha completado en las condiciones experimentales; cabe señalar que para las muestras dopadas con calcio con $x=0.1$ el pico (103) empieza a desaparecer y aparece el pico (113). Se observa también que al ir incrementando el nivel de dopaje $X= 0.2-0.4$ los picos (105) y (110) se empiezan a desplazar a la izquierda, fusionándose en un solo pico indexado en la fase ortorrómbica; paralelamente, empiezan a aparecer los picos (200) y (112) que son los picos característicos de esta manganita ortorrómbica de lantano-calcio. Esta transición es debida a que el radio iónico del calcio es mayor al radio iónico del lantano.

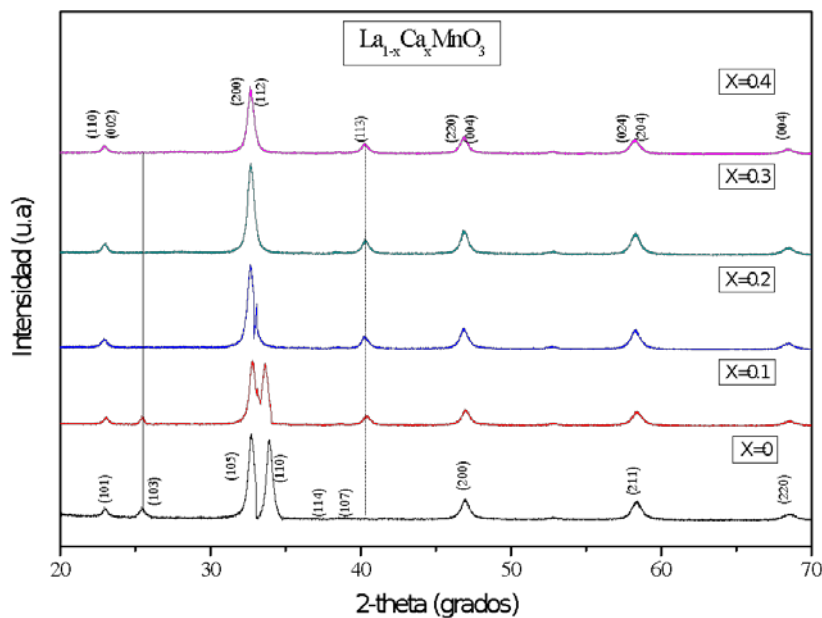


Fig. 1. Patrón de difracción de DRX ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$)

En la Figura 2 podemos observar los ciclos de histéresis magnética a temperatura ambiente; todas las muestras analizadas presentan un estado paramagnético y tienen una pequeña variación con el incremento del dopaje, apreciándose como la muestra con $x=0.3$ presenta una mayor magnetización, debido a que en la manganita $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ se tiene el mayor número de interacciones $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$, como se describió arriba.

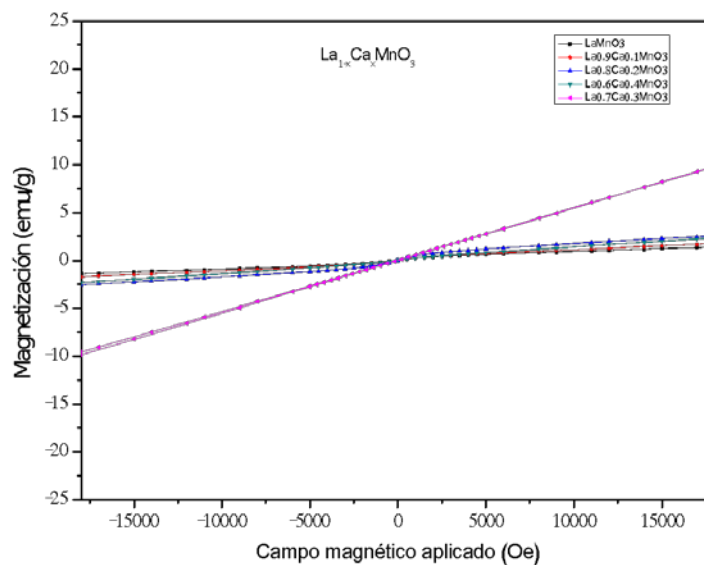


Fig. 2. Ciclos de histéresis de la manganita de lantano con diferentes concentraciones $x=0$ a $x=0.4$ a temperatura ambiente

En la figura 3 se realizaron los barridos de temperatura desde -120°C hasta 40°C con un campo constante 10 kOe para las diferentes muestras desde $x=0$ a $x=0.4$ de nuestro material, todo esto con la finalidad de encontrar su temperatura de Curie, ya que esta temperatura es cercana a su temperatura de trabajo ya que el material pasa de ser un material paramagnético a un material ferromagnético. Se puede observar que para la muestra $x=0$ la Temperatura de Curie está alrededor de -108°C y tiene una magnetización de 30 emu/g , para la muestra $x=0.1$ su temperatura de Curie aumenta hasta unos -80°C con una magnetización de 52.5 emu/g , pasando a -50°C en la muestra con $x=0.2$ y una magnetización de 60 emu/g . La muestra $x=0.3$ es la más interesante ya que tiene una magnetización por arriba de los 80 emu/g con una Temperatura de Curie de -18°C . Finalmente, nuestra muestra $x=0.4$ presenta una temperatura de Curie de 3°C y una magnetización alrededor de 70 emu/g . Consideramos la muestra que contiene $x=0.3$ como la más interesante aunque tiene una T_c por debajo de la temperatura ambiente; esta tiene una muy buena magnetización y esto es muy interesante para el efecto magnetocalórico del material. La muestra con $x=0.4$ tiene una temperatura de Curie mayor pero una magnetización menor, esto disminuiría el efecto magnetocalórico de esta muestra.

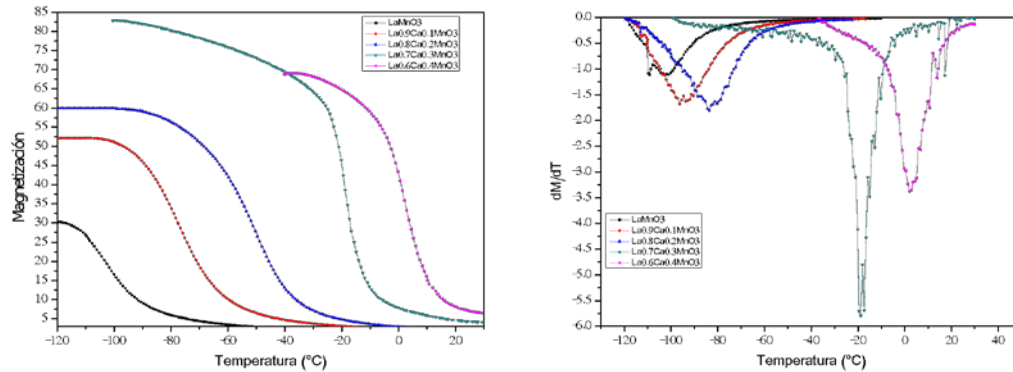


Fig. 3 Barridos de temperatura para encontrar temperaturas de Curie de las diferentes muestras.

Analizando los datos anteriores se puede concluir que la muestra con nivel de dopaje $x=0.3$, es de mayor interés por presentar mayor magnetización de saturación ya que se observa un buen comportamiento magnetocalórico. En la figura 4, partiendo de la muestra de interés, se hizo su análisis cerca de su temperatura de Curie, realizándose isotermas de magnetización variando el campo magnético aplicado desde -18 a 18 kOe. La temperatura de los isotermas se seleccionó 20 grados por encima y 20 grados debajo de su temperatura de Curie, esto con la finalidad de ver el comportamiento del material; se observó que por debajo de su temperatura de Curie nuestro material es ferromagnético aumentando la temperatura y pasando su temperatura de Curie el material se comporta como paramagnético. Con los datos obtenidos se calculó el cambio de entropía magnético ($-\Delta S_M$), se determinó indirectamente a partir de las curvas de magnetización isotérmicas mostradas en la Figura 4, por medio de la relación de Maxwell [14], de acuerdo con la siguiente ecuación.

$$\Delta S_M = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \tag{ec.2}$$

Teniendo un cambio de entropía magnético de 7.5 Jkg/K

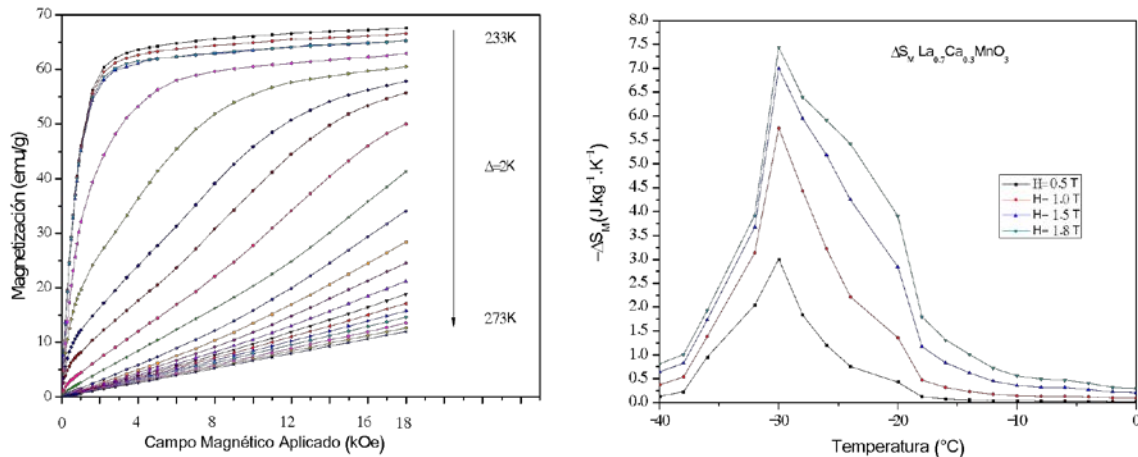


Fig. 4 isotermas de magnetización de la muestra $x=0.3$ y cambio de entropía magnética.

4. CONCLUSIONES

Se sintetizaron manganitas de lantano de la forma $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, mediante molienda de alta energía, se analizó la influencia del dopaje con calcio y sus propiedades magnetocalóricas de la manganita $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ que fue la que mejores resultados presentó durante la caracterización. En los patrones de difracción de rayos X se confirmó la incorporación de los cationes de Ca^{2+} en $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, con esto se promueve la distorsión de la estructura cristalina. Es de gran interés ya que se pudo obtener un cambio de entropía magnético de 7.5 J/kg/K a campos bajos de magnetización 18 KOe. Teniendo estos resultados se puede pensar en usar esta manganita para su uso en refrigeración magnética

AGRADECIMIENTOS.

Los autores agradecen al consejo de ciencia y tecnología CONACyT y a la UAEH por el apoyo para la realización de este trabajo

BIBLIOGRAFÍA

- [1] V. Franco, J.S. Blázquez, J.J. Ipus, J.Y. Law, L.M. Moreno, A. Conde. *Progress in Materials Science* 93 (2018) 112-232.
- [2] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 200 (1999) 44-56.
- [3] V. Chaudhary, X. Chen, R.V. Ramanujan. *Progress in Materials Science* 100 (2019) 64-98.
- [4] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo. *Physics Reports* 344 (2001) 1–153.
- [5] M.H. Phan, S. Mag. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 308 (2007) 325-340.
- [6] Chiffer, P, Ramirez A.P. *Phys. Rev. Lett.* (1995) 75 (18), 3336-3339.
- [7] T. D. Thanh, T. L. Phan, N. Van Chien, D. H. Manh, S. C. Yu. *IEEE Transactions on Magnetics* 50- 4 (2014) 1-4.
- [8] X. Moya, L. E. Hueso, F. Maccherozzi, A. I. Tovstolytkin, D. I. Podyalovskii, C. Ducati, L. C. Phillips, M. Ghidini, O. Hovorka, A. Berger, M. E. Vickers, E. Defay, S. S. Dhesi, N. D. Mathur. *Nature Materials* 12 (2013) 52-58.
- [9] T.L. Phan, Q.T. Tran, P.Q. Thanh, P.D.H. Yen, T.D. Thanh, S.C. Yu. *Solid State Commun.* 184 (2014) 40-48.
- [10] K.A. Gschneidner, V. K. Pecharsky, A O Tsokol. *Prog. Phys.* 68 (2005) 1479–1539.
- [11] F. N. Tenorio González, A. M. Bolarín Miró, F. Sánchez De Jesús, P. Vera-Serna, N. Menéndez-González, J. Sánchez-Marcos. *Journal of Alloys and Compounds* 695 (2017) 2083-2090.
- [12] A.M. Bolarín-Miró, P. Vera-Serna, F. Sánchez-De Jesús, C.A. Cortés-Escobedo, A. Martínez-Luévanos. *J. Mat. Science: Mat. Elec.* 22 (2011) 1046-1052.
- [13] V.S. Alarcos, J.L. García, I. Unzueta, J.I. Pérez, V. Recarte. *Journal of Alloys and Compounds* 774 (2019) 586-592.
- [14] P. Lampen, N.S. Bingham, M.H. Phan, H. Kim, M. Osofsky, A. Pique, T.L. Phan, S.C. Yu, H. Srikanth. *Applied Physics Letters* 102 (2013) 062414.