

Papel del Sr²⁺ en las propiedades magnetocalóricas de La_{1-x}Sr_xMnO₃

Role of Sr²⁺ on magnetocaloric properties of La_{1-x}Sr_xMnO₃

C. A. Moreno-Taboada ^a, L. Y. Cruz-Moreno^a, F. Sánchez-De Jesús ^a, C.A. Cortés-Escobedo ^b
M. Ramírez-Cardona ^a, A.M. Bolarín-Miró ^{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 de alta eficiencia energética y bajo impacto ambiental. Los materiales más económicos para esta aplicación son La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃, sin embargo, su temperatura de trabajo es muy baja (260 K). En este trabajo se analizó el efecto de la modificación con Sr²⁺ sobre las propiedades magnetocalóricas (MC) y la temperatura de operación de la La_{1-x}Sr_xMnO₃ (0 ≤ x ≤ 0.5, Δx=0.1) para disponer de un material MC económico y funcional a temperatura ambiente. Mediante difracción de rayos X (DRX) se determinó que ocurre la transformación de la estructura ortorrómbica (*Pnma*) a trigonal (*R3c:H*) y tetragonal (*P4/m*) dependiendo de la concentración de estroncio. La técnica de magnetometría de muestra vibrante mostró orden ferromagnético a temperatura ambiente para todas las composiciones. Las temperaturas de Curie (T_c) se encontraron en el rango de 330 a 370 K. Asimismo, se obtuvieron las isothermas magnéticas alrededor de la T_c para la composición x=0.2, su análisis permitió obtener el efecto magnetocalórico a 18 kOe, obteniendo un cambio de entropía (-ΔS) de 2.76 J·kg⁻¹·K⁻¹, y una capacidad de refrigeración (CR) de 98.3 J·kg⁻¹.

Palabras Clave:

Manganita de lantano, Magnetocalórico, Entropía, LaMnO₃, Manganita dopada con estroncio.

Abstract

The magnetic refrigeration is a high-energy efficient technology and low environmental impact. The most economical materials for this application is La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃, however its working temperature is very low (260 K). In this work, the effect of modification with Sr²⁺ on the magnetocaloric (MC) properties and the operating temperature of La_{1-x}Sr_xMnO₃ (0 ≤ x ≤ 0.5, Δx = 0.1) will be analysed, in order to obtain a MC material and useful at room temperature. The transformation from orthorhombic structure (*Pnma*) to trigonal (*R3c: H*) and tetragonal (*P4/m*) was confirmed by X-ray diffraction (XRD), depending on the strontium concentration. Vibrating sample magnetometry technic showed ferromagnetic order at room temperature for all compositions. The Curie temperatures (T_c) were found in the range of 330 to 370 K. Likewise, the magnetic isotherms around the T_c were obtained for the composition x = 0.2, their analysis allowed to obtain the magnetocaloric effect at 18 kOe, obtaining an entropy change (-ΔS) of 2.76 J·kg⁻¹·K⁻¹, and a cooling capacity (CC) of 98.3 J·kg⁻¹.

Keywords:

Lanthanum Manganite, Magnetocaloric, Entropy, LaMnO₃, Strontium doped manganite.

1. Introducción

La necesidad de disponer de sistemas de refrigeración, principalmente para la conservación de los alimentos, junto con la búsqueda de sistemas más amigables con el medio ambiente que reduzcan el uso de gases contaminantes, ha propiciado el desarrollo de la refrigeración magnética, la cual se basa en el empleo de materiales que presentan el fenómeno magneto-termodinámico denominado magnetocalórico (MC). Este fenómeno consiste en el cambio de temperatura que se produce en un material cuando se magnetiza adiabáticamente (Gutfleisch *et al.* 2011) (Chaudhary *et al.*, 2019).

El gadolinio y sus aleaciones son los materiales que han mostrado el mayor efecto MC en el rango de temperatura de 270 a 300 K (Franco *et al.* 2018). Sin embargo, estas aleaciones son costosas y difíciles de procesar, por su alta reactividad en ambientes oxidantes, lo cual las hace inviables tecnológicamente (Zhang *et al.* 2020). Es por lo anterior, que muchos grupos de investigación están centrando sus esfuerzos en el estudio de óxidos como material en sistemas de refrigeración magnética, y en particular, óxidos con estructura perovskita de fórmula general ABO₃, que poseen muchas propiedades intrínsecas que los hace buenos candidatos (Wei *et al.* 2013). Algunas de las ventajas que ofrecen este tipo de óxidos son bajo costo de procesamiento, inertes a la atmósfera oxidante, estables químicamente, exhiben un efecto MC adecuado a campos magnéticos inferiores a 20 kOe

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

Correo electrónico: ta271740@uaeh.edu.mx (Cristhian Antonio Taboada-Moreno), cr306578@uaeh.edu.mx (L Y Cruz-Moreno), fsanchez@uaeh.edu.mx (Félix Sánchez-De Jesús), claudia.alicia.cortes@gmail.com (Claudia Alicia Cortés-Escobedo), mariusr@uaeh.edu.mx (Marius Ramírez-Cardona), abolarin@uaeh.edu.mx (Ana María Bolarín-Miró).

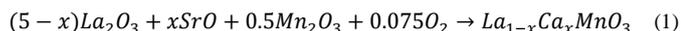
(Taboada *et al.* 2019) y su peculiar estructura cristalina, tipo perovskita, permite el dopaje con otros cationes, haciendo posible la modulación de sus propiedades magnéticas y la temperatura de trabajo, por lo tanto, muestran mucha versatilidad (Bolarin *et al.* 2020) (Zentková *et al.* 2020) (Pavan *et al.*, 2020).

Dentro de los óxidos con estructura perovskita, destacan las manganitas, las cuales presentan propiedades muy interesantes asociadas a las interacciones magnéticas del tipo doble intercambio y superintercambio inducidas por la facilidad del Mn de cambiar de carga a través de un ión diamagnético O^{2-} (Aларcos *et al.* 2019). Las manganitas de lantano, $LaMnO_3$, son materiales antiferromagnéticos (AF) tipo G, pero al ser dopada con cationes de metales alcalinotérreos, ocupando posiciones B^{2+} en la estructura cristalina, se crea una descompensación de las cargas, que se soluciona con modificaciones en la carga del Mn^{3+} pasando a Mn^{4+} , por lo tanto, se modifican las interacciones magnéticas entre los iones (Silva *et al.* 2018) (Chebaane *et al.*, 2018). El resultado es que, seleccionando adecuadamente el tipo de catión y su proporción, es posible modular dos propiedades importantes para esta aplicación, la temperatura de Curie (T_c) que establecerá la temperatura de operación del material, así como la magnetización específica, que se relacionará con la variación de entropía en el momento en que se desmagnetice (Zhang *et al.* 2020).

En este trabajo se analiza el efecto del Sr^{2+} sobre la estructura cristalina y las propiedades magnetocalóricas de la $LaMnO_3$ cuando es dopada para obtener $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $\Delta x=0.1$), empleando molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico como método de síntesis.

2. Desarrollo experimental

Se sintetizó la manganita de fórmula general $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $\Delta x = 0.1$), empleando molienda de alta energía a partir de mezclas estequiométricas de sus óxidos como precursores, La_2O_3 (Sigma Aldrich 99.9% de pureza), SrO (Sigma Aldrich 99% de pureza), y Mn_2O_3 (Sigma Aldrich 99% de pureza), de acuerdo con la reacción:



En la metodología de síntesis se utilizaron 5 g de mezclas de los óxidos precursores, los cuales se molieron durante 5 h usando un molino de alta energía (SPEX modelo 8000D), empleando una relación en peso bolas:polvo de 12:1. Los polvos molidos se sometieron a tratamiento térmico hasta 1273 K durante 2 h, para promover la difusión atómica y sintetizar las manganitas deseadas, acorde con un procedimiento previamente publicado (Taboada *et al.*, 2019).

Los polvos sintetizados fueron analizados mediante DRX para determinar su estructura cristalina, utilizando un difractómetro marca Siemens modelo D500 con radiación de $CuK\alpha_1$ ($\lambda=1.541874 \text{ \AA}$), adquiriendo datos con incrementos de 0.02° (2θ) en un intervalo 2θ de $20-70^\circ$.

Se determinó la temperatura de Curie mediante un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) marca MicroSense modelo EV7, aplicando un campo de 10 kOe y realizando un barrido en el rango de temperatura alrededor de la T_c . Con este mismo equipo, se determinaron las isothermas magnéticas de los materiales seleccionados, en el rango de temperatura de $T_c \pm 30 \text{ K}$. La determinación de la entropía y la capacidad calorífica se llevó a cabo empleando el método matemático descrito en un trabajo previo (Bolarín *et al.*, 2020).

3. Resultados y discusión

3.1 Difracción de rayos X

En la figura 1 se presentan los difractogramas de las mezclas estequiométricas de La_2O_3 , SrO y Mn_2O_3 sometidas a molienda de alta energía para obtener $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, modificando el porcentaje de Sr^{2+} desde 0 hasta 0.5, las cuales fueron tratadas térmicamente a 1273 K durante 2 h.

Tal como se observa en la figura 1, todos los difractogramas muestran los picos característicos de la manganita de lantano con y sin dopaje con estroncio. Adicionalmente se confirma que los materiales se sintetizaron exitosamente, debido a que no se detectan picos que correspondan a los óxidos precursores. El análisis de los difractogramas permite concluir que la manganita de lantano sin dopaje ($x=0$), presenta estructura ortorrómbica (COD 96-100-6142, $Pnma$), mientras que la incorporación de Sr^{2+} distorsiona la estructura transformándola en trigonal (COD 96-153-3719, 96-153-3737, $R-3c$), para contenidos de 0.1 a 0.4 mol Sr, y tetragonal (COD 96-153-3289, $P4/m$, para contenidos de 0.5 mol Sr. Lo anterior es esperable, debido a que el Sr^{2+} , con un radio catiónico de 1.44 \AA , al sustituir al La^{3+} con un radio catiónico de 1.36 \AA , produce una distorsión en la estructura que provoca un cambio en el grupo espacial, manteniendo la organización iónica tipo perovskita.

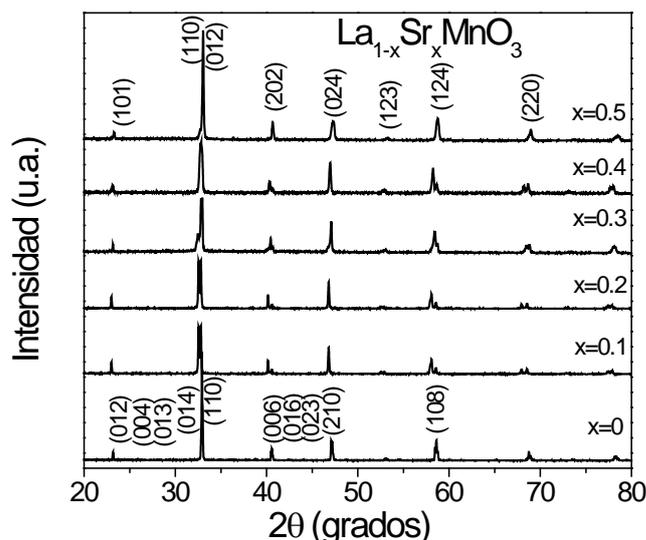


Figura 1: Difractogramas de mezclas molidas de SrO , Mn_2O_3 y La_2O_3 molidas durante 5 h y tratadas térmicamente hasta 1273 K.

Una vez conocida la estructura cristalina de los materiales sintetizados, se determinó su temperatura de Curie (T_c), para lo cual se obtuvo experimentalmente la magnetización específica en función de la temperatura, aplicando un campo magnético externo fijo de 10 kOe, se muestran en la figura 2 los resultados obtenidos en función de la proporción de estroncio. Tal como se aprecia, los materiales analizados muestran dos tipos de comportamiento magnéticos, el material sin dopar ($x=0$), que muestra un orden antiferromagnético (AF), en el que todos los momentos magnéticos son cancelados por el modo en que se encuentran ordenados los cationes en la estructura cristalina, obteniendo un momento magnético neto cercano a 0, motivo por el cual se observa en la figura como una línea recta. En contraste, los materiales dopados muestran un orden o comportamiento ferromagnético, con un momento magnético neto diferente de cero, lo que indica que la presencia de Sr^{2+} modifica la estructura

magnética, de tal manera que no se cancelan totalmente los momentos magnéticos por estar en orientaciones que no son totalmente antiparalelas, dando como resultado un valor neto de magnetización diferente de cero, el cual varía en función de la proporción de estroncio.

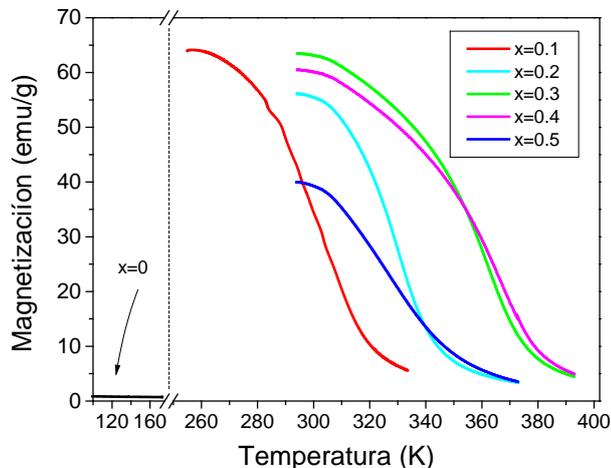


Figura 2: Variación de la magnetización específica (Ms) a 10 kOe de las diferentes manganitas de lantano dopadas, en función de la proporción de Sr²⁺.

Adicionalmente, es posible observar en la figura 2 que el cambio de estructura cristalina modifica el orden magnético, lo cual es esperable, debido a que son dos variables directamente relacionadas. La estructura magnética depende de la posición espacial de los cationes con spines desapareados, por lo tanto, si se modifica la estructura cristalina afectará a la estructura magnética, puesto que cambian las posiciones de los cationes magnéticos. Se aprecia que la fase ortorrómbica (x=0) presenta una menor temperatura de Curie, después la estructura tetragonal y finalmente el grupo espacial trigonal (x=0.5). Se cuantificó la temperatura de Curie realizando la primera derivada respecto a la temperatura de la magnetización específica, mostrada en la figura 2, cuyos resultados se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Temperatura de Curie para diferentes niveles de dopaje con estroncio.

Nivel de dopaje, x (mol)	Temperatura de Curie K (°C)
0	125 (-148) *
0.1	303 (30)
0.2	324 (51.3)
0.3	362 (89.5)
0.4	365 (92.1)
0.5	325 (52.6)

*Valor teórico no determinado experimentalmente.

De los materiales analizados, aquella composición que presenta una mayor magnetización específica a temperatura ambiente y una temperatura de Curie por encima de la temperatura ambiente es la dopada con porcentaje molar de Sr²⁺ de 0.2, motivo por el cual se seleccionó esta manganita para su estudio como material magnetocalórico.

En la figura 3 se presentan las isoterms magnéticas de la manganita de composición La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃, las cuales se obtuvieron realizando ciclos de histéresis magnéticos a diferentes temperaturas alrededor de su T_c, en este caso en un

rango de análisis de 303 a 366 K. Tal como se observa en la figura 3, el comportamiento corresponde a un material con orden ferromagnético a temperatura ambiente, en el cual va disminuyendo su magnetización específica, observando el cambio desde líneas curvas hasta líneas rectas al incrementar la temperatura, indicando la transición de orden ferromagnético a paramagnético. Este cambio de comportamiento, pasando de línea curva a recta marca la temperatura de Curie, que se encontró mediante el método de las isoterms en el rango de 324 K, temperatura a la cual las líneas comienzan a perder curvatura, hasta 340 K, temperatura a la cual las líneas son completamente rectas.

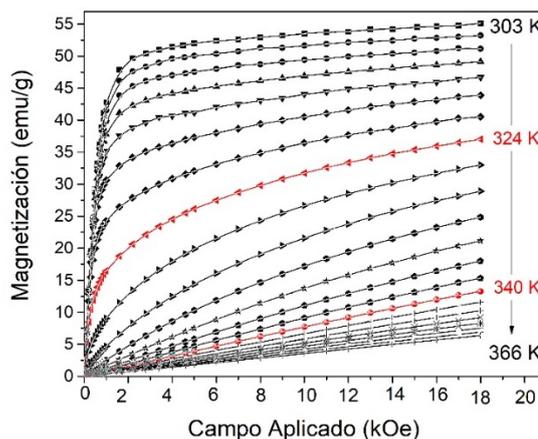


Figura 3: Isotherms magnéticas de la manganita La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ en el rango de temperaturas de 303 a 366 K.

Finalmente, se determinó el cambio de entropía que presenta esta manganita, La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃, asociada a la variación de la magnetización respecto a la temperatura cuando se aplica un campo magnético de distinta intensidad, para su determinación se aplicó a los datos extraídos de las isoterms magnéticas mostradas en la figura 3, la siguiente ecuación:

$$\Delta S_M = - \int_{H_i}^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \tag{2}$$

Donde T es la temperatura absoluta, M es la magnetización del material, la cual varía en función de la temperatura y el campo inicial (H_i) y final (H). Para resolver la ecuación (2) se puede aproximar el resultado mediante la regla trapezoidal, la cual indica que el resultado de dicha integral se describe mediante la ecuación (3):

$$-\Delta S_M(T, H) = \sum_i \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, H) - M_i(T_i, H)}{T_{i+1} - T_i} \Delta H \tag{3}$$

Donde M_i y M_{i+1} son los valores experimentales de la magnetización específica medida a las temperaturas T_i y T_{i+1}, respectivamente, bajo un campo aplicado determinado, H.

Los resultados obtenidos de este análisis matemático se grafican y muestran en la figura 4, donde se presenta la variación de entropía respecto a la temperatura, bajo la acción de diferentes intensidades de campos magnéticos aplicados, desde 5 hasta 18 kOe. Tal como se espera, el cambio de entropía magnética aumenta conforme se aumenta el campo aplicado, teniendo un máximo cambio de entropía de 2.76 Jkg⁻¹·K⁻¹ con un campo aplicado de 18 kOe, el máximo cambio de entropía se observa cercano a su temperatura de Curie, la cual es de 324 K. Adicionalmente, se determinó el cambio de entropía en función

del campo magnético aplicado, obteniendo 0.97, 1.76 y 2.41 $\text{J kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ cuando se aplican campos magnéticos de 5 kOe, 10 kOe y 15 kOe respectivamente.

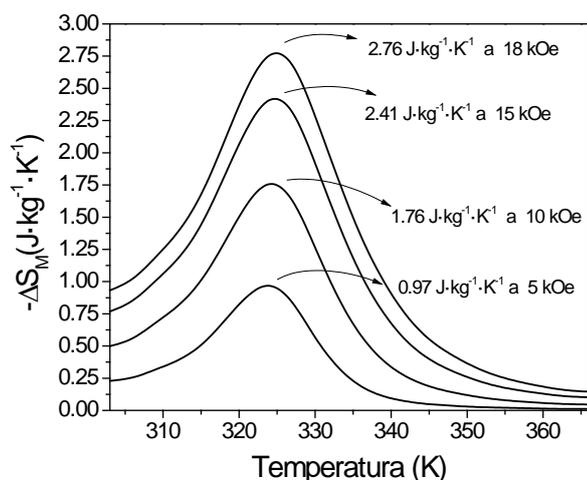


Figura 4: Variación de entropía magnética de la manganita de composición $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, cuando se aplica un campo magnético entre 5 y 18 kOe.

Finalmente se determinó la capacidad de refrigeración (CR) en función del campo magnético aplicado, entendida como el área bajo la curva de la entropía (Bolarin *et al.*, 2020). El análisis matemático arroja valores de CR de 70.1, 82.6 y 98.3 J kg^{-1} cuando se aplican campos magnéticos de 10 kOe, 15 kOe y 18 kOe, respectivamente, los cuales son valores muy acordes a los que se precisan para aplicaciones en refrigeración magnética

4. Conclusiones

Se sintetizaron manganitas de lantano con distintas concentraciones de Sr^{2+} para obtener $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $\Delta x=0.1$), empleando molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico. Los resultados permitieron concluir que la incorporación de Sr^{2+} en la estructura de la LaMnO_3 disminuye la magnetización específica e incrementa la temperatura de Curie, lo cual permite disponer de materiales magnetocalóricos económicos en su procesamiento, y funcionales como material magnetocalórico a temperatura cercana a la ambiente, para aplicaciones domésticas. Los estudios de las propiedades magnetocalóricas de la manganita con 0.2 mol de Sr^{2+} mostró un máximo cambio de entropía de 2.76 J/kg K a una temperatura de 324 K y una CR de 98.3 J kg^{-1} , lo cual es razonable para su uso como material magnetocalórico a temperatura alrededor de la temperatura ambiente. Por lo tanto, se concluye que el dopaje con Sr^{2+} permite modular las propiedades magnéticas y magnetocalóricas de las manganitas de lantano.

Agradecimientos

C.A Taboada agradece al CONACyT la beca otorgada para realizar estudios de Posgrado en la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

Referencias

- Alarcos V.S., García J.L., Unzueta I., Pérez J.I., Recarte V. Magnetocaloric effect enhancement driven by intrinsic defects in a $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_3\text{Sn}_{15}$ alloy. *Journal of Alloys and Compounds* 774 (2019) 586-592. Doi: 10.1016/j.jallcom.2018.10.016
- Bolarín-Miró, A.M., Taboada-Moreno, C.A., Cortés-Escobedo, C.A., Rosales-González, O., Torres-Villaseñor, G., Sánchez-De Jesús F. (2020) Effect of high-energy ball milling on the magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$, *Applied Physics A* 126:369. Doi: 10.1007/s00339-020-03555-w
- Chebaane M., Bellouz R., Oumezzine Ma., Hlib E. K. and Fouzri A. (2018) Copper-doped lanthanum manganite $\text{La}_{0.65}\text{Ce}_{0.05}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ influence on structural, magnetic and magnetocaloric effects, *RSC Adv.* 8, 7186–7195, Doi: 10.1039/c7ra13244a
- Chaudhary V., Chen X., Ramanujan Iron and manganese based magnetocaloric materials for near room temperature thermal management (2019) *Progress in Materials Science* 100 64-98. Doi: 10.1016/j.pmatsci.2018.09.005
- Franco V., Blázquez J.S., Ipus J.J., Law J.Y. and Moreno L.M., Conde A. Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices (2018) *Progress in Materials Science* 93, 112-232. Doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.10.005
- Gutfleisch O., Willard M. A., Brück E., Christina H. Chen S. G. Sankar J. Ping L (2011) *Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient*, *Adv. Mater.*, 23, 821–842. Doi: 10.1002/adma.201002180
- Pavan Kumar N., Singh M., Mahey V., Nautiyal S., Raj Kumar D. M., N. Rama Rao V., Manivel Raja M. (2020) Effect of Si substitution on the Structural, Magnetic and Magnetocaloric Properties of Ni–Mn–In Heusler alloys, *Applied Physics A* 126:472. Doi: 10.1007/s00339-020-03651-x
- Silva J.A., Xavier M.O.S., Plaza E.J.R., Campoy J.C.P. (2018) A theoretical approach to study the magnetic and magnetocaloric properties in lanthanum manganites, *Journal of Alloys and Compounds* 766, 248e252, Doi: 10.1016/j.jallcom.2018.06.198
- Taboada-Moreno CA, Sánchez-De Jesús F, Pedro-García F, Cortés-Escobedo CA, Betancourt-Cantera JA, Ramírez-Cardona M, Bolarín-Miró AM, (2020) Large magnetocaloric effect near to room temperature in Sr doped $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 496, 165887. Doi: 10.1016/j.jmmm.2019.165887
- Wei Z., Chak-Tong A., You-Wei D. (2013) Review of magnetocaloric effect in perovskite-type oxides, *Chin. Phys. B* 22. 5 057501. Doi: 10.1088/1674-1056/22/5/057501
- Zhang Y., Xu X., Machine learning the magnetocaloric effect in manganites from compositions and structural parameters (2020) *AIP Advances* 10, 035220. Doi: 10.1063/1.5144241 doi: 10.1063/1.5144241
- Zentková M., Mihalik M., Mihalik M., Kovalik M., Perovic M., Vavra M. and Brianci J. (2020) Crystal Structure and Magnetocaloric Effect of $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ Nanoparticles. *Acta physica polonica A*, 137 900-903. Doi: 10.12693/APhysPolA.137.900