

Propiedades magnetocalóricas de un compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3\text{-La}_{0.7}\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (25:75) para refrigeración magnética en un amplio rango de temperaturas
Magnetocaloric properties of a $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3\text{-La}_{0.7}\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (25:75) composite for magnetic refrigeration over a wide temperature range

C. A. Taboada-Moreno ^a, A. M. Bolarín-Miró ^a, F. I. Reyes-Patricio ^a, C. A. Cortes- 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 Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación e Innovación Tecnológica, 02250. Ciudad de México, México.

Resumen

En este trabajo se estudió el efecto magnetocalórico del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3\text{-La}_{0.7}\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LCM-LCSM 25:75) sintetizado a partir de las manganitas tipo perovskitas, de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, en proporción en peso de (25:75) con el objetivo de ampliar el intervalo operativo de temperatura de trabajo del compuesto y mejorar sus propiedades magnetocalóricas. El material se sintetizó mediante molienda de alta energía, asistida de tratamiento térmico a 1273K, el compuesto sintetizado presentó una única fase ortorrómbica (*Pnma*) según análisis de difracción de rayos X (DRX) y refinamiento Rietveld. Las mediciones magnéticas mediante magnetometría de muestra vibrante (VSM) mostraron un comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente, se realizó el estudio para determinar Temperatura de Curie obteniendo dos transiciones a 268 K y 322 K. Las isothermas magnéticas permitieron calcular un cambio de entropía magnética máxima (ΔS) de 1.64, 2.30 y 2.37 J/kg K bajo un campo aplicado de 18 kOe, y una capacidad de refrigeración (RC) de 298.3 J/kg. Estos resultados evidencian que el diseño del compuesto permite obtener una respuesta magnetocalórica significativa en un intervalo térmico más amplio, lo que lo posiciona como candidato viable para aplicaciones en sistemas de refrigeración magnética avanzada.

Palabras Clave: Manganitas de lantano, Compósito, Materiales magnetocalóricos, Refrigeración magnética, Temperatura de Curie.

Abstract

In this work, the magnetocaloric effect of the $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3\text{-La}_{0.7}\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LCM-LCSM 25:75) composite was investigated. The composite was synthesized from perovskite-type manganites, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, in a weight ratio of 25:75, with the aim of extending the operational temperature range and enhancing the magnetocaloric response of the material. The synthesis was carried out by high-energy ball milling followed by thermal treatment at 1273 K. According to X-ray diffraction (XRD) analysis and Rietveld refinement, the composite crystallized in a single orthorhombic phase with *Pnma* space group. Magnetic characterization performed via vibrating sample magnetometry (VSM) revealed a ferromagnetic behavior at room temperature. The determination of the Curie temperature evidenced two magnetic phase transitions at 268 K and 322 K. The magnetic isotherms allowed for the estimation of a maximum magnetic entropy change (ΔS_m) of 1.64, 2.30, and 2.37 J/kg·K under an applied magnetic field of 18 kOe, and a refrigerant capacity (RC) of 298.3 J/kg. These results demonstrate that the composite design enables a significant magnetocaloric response over an extended temperature window, positioning it as a promising candidate for application in advanced magnetic refrigeration systems.

Keywords: Lanthanum manganites, Composite, Magnetocaloric materials, Magnetic refrigeration, Curie temperature.

1. Introducción

La creciente demanda de sistemas de refrigeración más eficientes (menor consumo de energía y mayor intervalo de temperatura de trabajo), para la preservación de alimentos

entre otras aplicaciones, junto con la necesidad de reducir el uso de gases refrigerantes que contribuyen al calentamiento global, ha impulsado el estudio y desarrollo de tecnologías innovadoras como la refrigeración magnética. Esta se basa en

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

Correo electrónico: ta271740@uaeh.edu.mx (C.A. Taboada-Moreno), re295437@uaeh.edu.mx (Fidel Iván Reyes Patricio), abolarin@uaeh.edu.mx (Ana María Bolarín-Miró), claudia.alicia.cortes@gmail.com (C. A. Cortes- Escobedo), fsanchez@uaeh.edu.mx (Félix Sánchez-De Jesús)

el efecto magnetocalórico (EMC), un fenómeno magneto-termodinámico en el cual un material experimenta un cambio de temperatura cuando se somete a ciclos de magnetización y desmagnetización adiabática (Franco et al., 2018).

Hasta ahora, las aleaciones de gadolinio (Gd) han demostrado tener un mayor EMC en el intervalo de temperatura desde 270 hasta 300 K, esto es alrededor de temperatura ambiente (Mazumbara et al., 2021). Sin embargo, al ser una tierra rara se tienen varias limitaciones entre las cuales se pueden mencionar su alto costo de producción, dificultad de procesamiento y reactividad en ambientes oxidantes, además de tener un limitado intervalo de temperatura de trabajo, (Passanante et al., 2022). Una alternativa a estas aleaciones son los óxidos con estructura perovskita (ABO_3) los cuales han surgido como materiales prometedores debido a su bajo costo, estabilidad química, resistencia a la oxidación y capacidad de modular sus propiedades mediante dopaje (Ho et al., 2016). La síntesis de este tipo de óxidos es más económica y amigable con el ambiente en comparación con aleaciones metálicas de gadolinio, además de que poseen una alta estabilidad química y ambiental, al no degradarse en atmósferas oxidantes.

Dentro del grupo de materiales con estructura tipo perovskita, una de los más estudiados, son las manganitas, estas tienen una respuesta magnetocalórica significativa incluso a campos magnéticos moderados (< 20 kOe) (Taboada et al., 2020), poseen una gran versatilidad para modificar su estructura cristalina, ya que su estructura tipo perovskita permite la incorporación controlada de diferentes cationes monovalentes y divalentes, con ello es posible modelar propiedades tales como la temperatura de Curie (T_C), la entropía magnética (Bolarín et al., 2020; Song et al., 2008), y ajustar su intervalo de temperatura de trabajo realizando una mezcla de distintos tipos de óxidos o perovskitas para formar compósitos. Estos materiales poseen propiedades intrínsecas, asociadas a los elementos químicos que las conforman, los cuales pueden ocasionar distintos tipos de interacciones magnéticas, tales como las interacciones de doble intercambio (DI) y superintercambio (SI), estas interacciones son altamente sensibles a sustituciones iónicas en posiciones A (sitios de tierras raras) o B (sitios de manganeso), dado que. El DI ocurre entre pares Mn^{3+} ($3d^4, t_{2g}^3 e_g^1$)– O^{2-} – Mn^{4+} ($3d^3, t_{2g}^3$) con ello se favorece el acoplamiento ferromagnético (FM) mediante el movimiento itinerante del electrón e_g^1 a través de un puente con el oxígeno, por el contrario, El SI, se rige por las interacciones entre Mn^{3+} – O^{2-} – Mn^{3+} , esta interacción solapa el DI y promueve acoplamiento antiferromagnético (AFM) (Sakka et al., 2020). En su estado puro las manganitas de lantano son materiales antiferromagnéticos tipo G (AF), las cuales al ser dopadas en algunos de los sitios A o B de su estructura cristalina, con un elemento divalente, generalmente elementos alcalinotérreos, B^{2+} , crean una descompensación de cargas en el elemento Mn^{3+} , el cual para compensar el desequilibrio, tiene la capacidad de cambiar su estado de oxidación y pasar a Mn^{4+} , con lo cual se modifican sus interacciones magnéticas dentro de la estructura, al seleccionar adecuadamente los elementos dopantes en las manganitas se pueden obtener materiales que tienen diferentes temperaturas de trabajo, estas temperaturas se limitan a la T_C de cada

material. En este trabajo se analiza el comportamiento de una mezcla de manganitas con distintas composiciones de cationes dopantes y con temperaturas de trabajo diferentes, esto con el propósito de desarrollar un intervalo de temperaturas de trabajo del compósito y mejorar sus propiedades magnetocalóricas.

2. Desarrollo experimental

La síntesis de dos manganitas tipo perovskita, con fórmula general $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ (LCM) - $La_{0.7}Ca_{0.1}Sr_{0.2}MnO_3$ (LCSM), se llevó a cabo mediante molienda de alta energía a partir de mezclas estequiométricas de polvos de óxidos precursores, La_2O_3 , SrO, CaO, Mn_2O_3 (Sigma Aldrich) de alta pureza >99 %, el proceso de molienda se realizó en un molino de bolas marca (SPEX 8000D) durante 5 horas, con una relación en peso de bolas-polvo de 10:1, (Lira et al 2010) posteriormente, los polvos activados por la energía mecánica se sometieron a un tratamiento térmico hasta 1373 K durante 2h, con el fin de fomentar la difusión atómica mediante el aporte de la energía térmica necesaria para concluir el proceso de síntesis de las manganitas, conforme a lo estudiado por (Taboada et al 2020). Habiendo sintetizado las manganitas de manera independiente, LCM y LCSM, se realizó la mezcla de ambos polvos, utilizando el molino de bolas durante 20 minutos, en proporciones en peso 25:75, tomando en consideración la temperatura de Curie de cada material y resultados previos. Posteriormente, la mezcla de polvos se sometió a un tratamiento térmico hasta 1273 K durante 2 h y se procedió a realizar análisis mediante difracción de RX en un difractómetro de marca Inel 2000 ocupando una fuente de radiación de $Co K\alpha_1$. Para la determinación de la temperatura de Curie (T_C) se realizó la medición de la magnetización en función de la temperatura utilizando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) marca MicroSense EV7 aplicando un campo de 10 kOe. Las isoterms magnéticas se determinaron a 30 grados por arriba y por debajo de la T_C con variaciones de temperatura $\Delta T=3K$, debido a que en este rango de temperatura se encuentran los cambios de entropía requeridos para el análisis mediante las ecuaciones de Maxwell y el cálculo de la variación de entropía magnética y la capacidad de refrigeración (RC) del material.

3. Resultados y discusión

3.1 Estructura cristalina

En la figura 1 se muestra el difractograma de la mezcla de LCM-LCSM, 25:75, sometida a molienda de alta energía durante 20 min y tratadas térmicamente hasta 1273 K durante 2 h. En el difractograma sólo se observan los picos característicos de la manganita de lantano calcio, LCM, con estructura ortorrómbica ($Pnma$), sin la presencia de otros picos. Esto se atribuye a dos aspectos, el primero es la similitud de la estructura cristalina de la LCSM con respecto a la LCM, donde la cantidad de estroncio incorporado no produce otras fases o estructuras cristalinas y en segundo término, durante el proceso de obtención del compósito LCM-LCSM 25:75, la difusión entre los elementos de ambas manganitas no produjo una nueva fase o al menos no la cantidad necesaria para ser detectada mediante DRX, el cual tiene un límite de detección alrededor del 6 % en peso.

Este resultado es favorable para los propósitos de este trabajo, ya que confirma la estabilidad estructural del sistema cristalino sin la aparición de fases secundarias. La presencia de fases adicionales o estructuras cristalinas distintas podrían disminuir la magnetización y en consecuencia afectar negativamente el desempeño magnetocalórico del compuesto. Para complementar los resultados se realizó refinamiento Rietveld, los resultados se observan en la tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de red, porcentaje de fases tamaño de cristalito y microdeformación obtenidos mediante Refinamiento Rietveld de los difractogramas

Composición		LCM-LCSM 25:75
Tipo de estructura/grupo espacial		Ortorrómica/ <i>Pnma</i> (ICSD 88391)
Porcentaje en Peso %		100
Parámetros de Red	a (nm)	5.505 ± 0.0001
	b (nm)	5.467 ± 0.0001
	c (nm)	7.745 ± 0.0001
Micro deformación ($\times 10^{-4}$)		235 ± 48.43
Tamaño de cristalito		235 nm ± 4.8
Ángulo Mn-O-Mn (grados)		168.06 ± 0.9
Bondad de ajuste χ^2		2.21

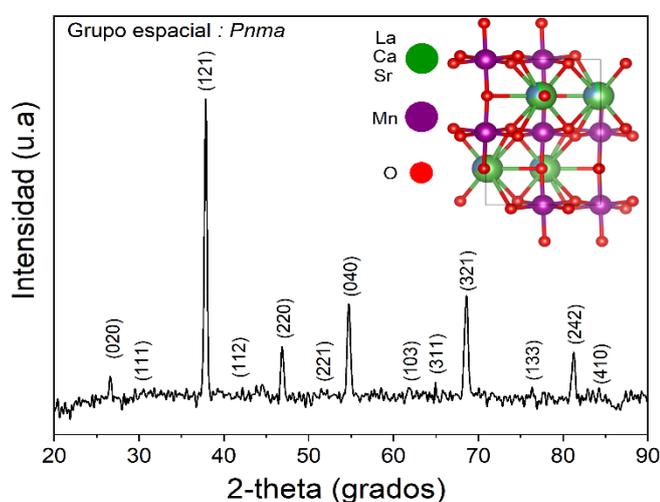


Figura 1: Difractograma del compuesto LCM- LCSM 25:75 molido durante 20 minutos y con tratamiento térmico hasta 1273 K durante 2 h.

3.2 Caracterización magnética

Para determinar la temperatura de Curie o temperatura que indica el cambio de orden ferromagnético a paramagnético, y que corresponde con la temperatura en la cual se observa un efecto magnetocalórico más elevado, se realizó la medición de la magnetización del compuesto en función de la temperatura aplicando un campo de 10 kOe. Como se aprecia en la Figura 2, se observa una tendencia a disminuir la magnetización al incrementar la temperatura, comportamiento que corresponde con un material ferromagnético, como es el caso para las manganitas LCM y LCSM, sin embargo, al tratarse de un compuesto se distinguen dos temperaturas de Curie, asociadas a cada manganita, mediante la derivada de la magnetización con respecto a la temperatura, dM/dT , se determina una T_c de 268 K que refleja el efecto de la manganita LCM, adicionalmente, se determina una T_c de 322 K asociada a la manganita LCSM.

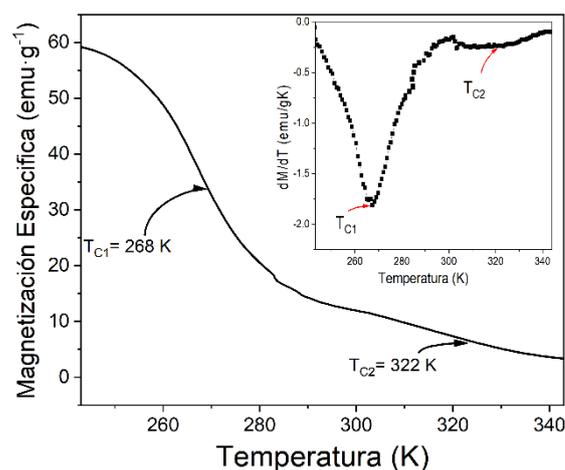


Figura 2: Variación de la magnetización con respecto a la temperatura, para el compuesto LCM-LCSM 25:75 realizado aplicando un campo magnético de 10 kOe

Habiendo obtenido un compuesto con dos T_c , una a 25 K por debajo y otra a 29 K por encima de la temperatura ambiente, se espera obtener un material magnetocalórico eficiente y con un intervalo de temperaturas de trabajo más amplio.

En la Figura 3 se presenta el ciclo de histéresis del compuesto LCM-LCSM 25:75. Para obtener las temperaturas de trabajo del material, se midieron sus propiedades magnéticas utilizando un magnetómetro de muestra vibrante. El ensayo se realizó a temperatura ambiente, con un campo magnético aplicado de ± 18 kOe.

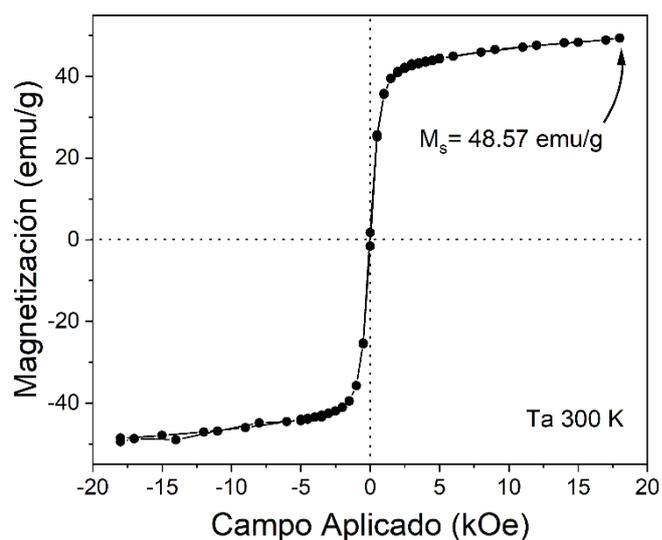


Figura 3: Ciclo de histéresis magnética del compuesto LCM-LCSM 25:75 a temperatura ambiente.

Se puede observar en la figura 3 un comportamiento ferromagnético de la muestra LCM-LCSM 25:75, con una magnetización de saturación de 48.57 emu/g. Este valor refleja el efecto conjunto de las dos manganitas ya que, de manera independiente, presentan magnetizaciones significativamente diferentes: la manganita LCM muestra una magnetización de saturación de 8.5 emu/g, según lo reportado por (Shen et al. 2020), mientras que la manganita LCSM tiene una magnetización de saturación de 78.5 emu/g, según (Hamad et al. 2021). La disminución observada en la magnetización del

compósito en comparación con la manganita LCSM se atribuye al debilitamiento de la interacción de doble intercambio, debido a la presencia de dos manganitas con distintas magnitudes de magnetización y temperaturas de trabajo.

Para obtener las propiedades magnetocalóricas de manera indirecta, del compósito LCM-LCSM 25:75, se obtuvieron curvas isotérmicas de magnetización, las cuales se pueden observar en la Figura 4, aplicando un campo magnético desde 0 hasta 18 kOe. Las mediciones se realizaron en un intervalo de temperatura desde 243 K hasta 354 K, con variaciones de 3 K. Es evidente que la tendencia de las isotermas es un cambio de orden ferromagnético hacia orden paramagnético conforme se incrementa la temperatura, desde 243 K hasta 354 K, con una magnetización máxima de 66.8 emu/g, y de 6.31 emu/g respectivamente, tendencia que es congruente con los valores de temperatura de Curie del compósito. Es importante señalar que los valores de magnetización específica a baja temperatura (243 K) es de 66.8 emu/g, superior a los que se mostraban en el ciclo de histéresis magnético en la Figura 3, en los que se obtenía una magnetización específica a 18 kOe de 48.57 emu/g, lo cual se relaciona con el campo al que se está realizando el ensayo (18 kOe frente a 10 kOe) y adicionalmente con la temperatura del análisis, una a 300 K y la otra a 243 K, lo cual hace que se observen diferencias significativas pero congruentes.

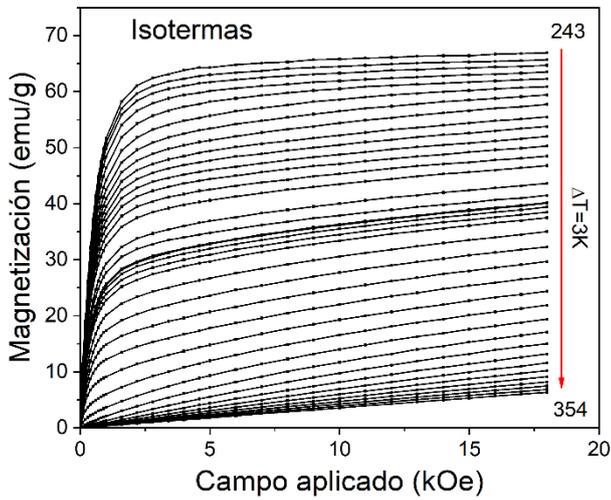


Figura 4. Isotermas magnéticas del compósito LCM-LCSM 25:75 a diferentes temperaturas desde 243 K hasta 354 K.

3.3 Propiedades magnetocalóricas

A partir de los datos de las isotermas magnéticas mostrados en la figura 4, se calculó el cambio de entropía magnética que presenta el compósito LCM-LCSM 25:75, para tal fin se ocuparon las ecuaciones de Maxwell (Taboada et al., 2023)

$$\Delta S_M = - \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (1)$$

Donde T es la temperatura absoluta, M es la magnetización del material, la cual varía en función del campo inicial ($H=0$) y final (H). Para resolver la ecuación (1) se puede aproximar el resultado mediante la regla trapezoidal (Bolarín et al., 2024,

Bouzidi et al., 2019), la cual indica que el resultado de dicha integral se describe mediante la ecuación (2):

$$-\Delta S_M(T, H) = \sum_i \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, H) - M_i(T_i, H)}{T_{i+1} - T_i} \Delta H \quad (2)$$

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.

Resolviendo las ecuaciones de Maxwell con los datos de las isotermas, se grafica la variación de la entropía magnética en función de la temperatura, la cual podemos observar en la Figura 5. Se muestran tres curvas, que representan el comportamiento de la variación de entropía magnética del compósito cuando se le aplican distintas intensidades de campo magnético, alcanzando valores máximos de 1.64, 2.3 y 2.37 J/kg K en temperaturas de 258, 283 K y 305 K respectivamente con lo cual se puede afirmar que se tiene un compósito con un intervalo de temperatura de trabajo más amplio, en comparación con la temperatura de trabajo de las manganitas que lo constituyen.

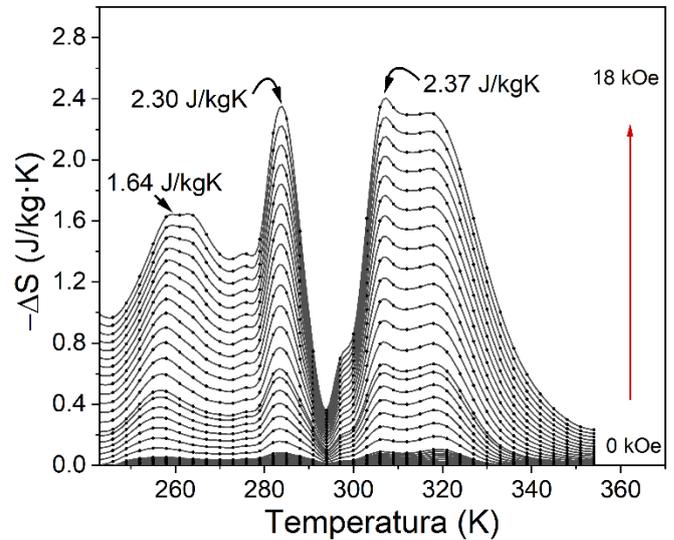


Figura 5. Cambio de entropía magnética del compósito LCM-LCSM 25:75 con una variación de campos aplicados.

Finalmente, se determinó la capacidad de refrigeración (RC) del compósito, esto en función del campo magnético aplicado, de acuerdo a la siguiente expresión (Bolarín et al., 2024):

$$RC = -\Delta S_M^{max} \delta T_{FWHM} \quad (3)$$

Donde $-\Delta S_M^{max}$ es el valor máximo de entropía y δT_{FWHM} es el valor medio del pico de cambio de entropía magnética, Realizando el cálculo a partir de los valores experimentales mostrados en la Figura 5 se obtienen valores de 298.3 J/kg cuando se le aplica un campo magnético de 18 kOe.

Se presenta en la Tabla 2 valores comparativos de cambio de entropía magnética (ΔS_M), capacidad de refrigeración (RC), temperatura de Curie (T_C) en función del campo magnético aplicado (B) de sistemas similares a base de compósitos, obtenidos por otros métodos, donde se puede apreciar que los

resultados experimentales obtenidos en este trabajo son mejores, lo cual se atribuye a los métodos de síntesis y de procesamiento empleados.

Tabla 2. Valores comparativos de cambio de entropía magnética (ΔS_M), capacidad de refrigeración (RC), temperatura de Curie (T_C) en función del campo magnético aplicado (B) de sistemas similares obtenidos por otros métodos.

Composición	B (kOe)	ΔS_M (J/kgK)	RC (J/kg)	T_C (K)	Ref.
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ - $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$	50	4.49 y 2.97	219	282 308	Ezaami et al. (2018)
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ - $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$	20	1.98 1.6	132	282 308	Ezaami et al. (2018)
$(1/3)\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ - $(2/3)\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	20	-1 -0.4	82	167 303	Peñkala (2016)
$\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$ / $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$	3	0.2	12	170	Passanante (2022)
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ / $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$	3	0.21	11	300	Passanante (2022)
$25\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3 - 75$ $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	18	1.64, 2.30 y 2.37	298.3	268 322	Este trabajo

4. Conclusiones

Se sintetizaron manganitas de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ para obtener el compuesto LCM-LCSM 25:75 empleando molienda de alta energía, asistida con tratamiento térmico, corroborando la adecuada síntesis del compuesto. Mediante magnetometría de muestra vibrante se observó que el compuesto presenta un orden ferromagnético a temperatura ambiente, aunado a lo anterior, con las isoterms magnéticas se pudo determinar que el material presenta un cambio de orden magnético pasando de ferro a paramagnético con el incremento de la temperatura. Mediante las ecuaciones de Maxwell se determinó el cambio de entropía magnética en función del campo magnético aplicado, la cual presenta tres picos cercanos a su temperatura de Curie, con valores de 1.64, 2.30 y 2.37 J/kg K, aumentando en 100 K el intervalo de temperatura de trabajo, por lo cual se concluye que, elaborando compósitos con estas manganitas se puede modular la temperatura de trabajo del material, las cuales son una alternativa para su uso en refrigeración magnética. Sin embargo, aunque los resultados son promisorios, la eficiencia de refrigeración requiere ser evaluada bajo condiciones cíclicas y considerando propiedades térmicas complementarias. No obstante, el comportamiento magnetocalórico se pudo ajustar cercano a temperatura ambiente con lo cual, el compuesto es viable como material magnetocalórico para dispositivos de refrigeración magnética de estado sólido.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) de México bajo el proyecto CF-2023-I-769.

Referencias

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 magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$. *Applied Physics A*, 126, 369. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-03555-w>

Bolarín-Miró, A. M., Taboada-Moreno, C. A., & Cortés-Escobedo, C. A. (2024). Tuning the magnetocaloric properties of lanthanum-strontium manganite by rare-earth Nd^{3+} doping. *Journal of Thermal Analysis and*

Calorimetry, 149, 12665–12674. <https://doi.org/10.1007/s10973-024-13565-y>

Bouzidi, S., Gdaiem, M. A., Dhahri, J., & Hlil, E. K. (2019). Large magnetocaloric entropy change at room temperature in soft ferromagnetic manganites. *RSC Advances*, 9, 65–75. <https://doi.org/10.1039/C8RA09166H>

Franco, V., Blázquez, J. S., Ipus, J. J., Law, J. Y., Moreno-Ramírez, L. M., & Conde, A. (2018). Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices. *Progress in Materials Science*, 93, 112–232. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.10.005>

Hamad, M. A., Hemedat, O. M., Alamri, H. R., Mohamed, A. M., & Harb, M. E. (2021). Strong tailoring of the magnetocaloric effect in highly (001)-oriented $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films. *Journal of Materials Research and Technology*, 11, 1356–1361. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.01.061>

Ho, T. A., Dang, N. T., Phan, T. L., Yang, D. S., Lee, B. W., & Yu, S. C. (2016). Magnetic and magnetocaloric properties in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ exhibiting first-order and second-order magnetic phase transitions. *Journal of Alloys and Compounds*, 676, 305–312. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.156>

Lira-Hernández, I., Sánchez-De Jesús, F., Cortés-Escobedo, C. A., & Bolarín-Miró, A. M. (2010). Crystal structure analysis of calcium-doped lanthanum manganites prepared by mechanosynthesis. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(10), 3474–3477. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03872.x>

Mazumdar, D., Das, K., & Das, I. (2021). Study of modification of the magnetic and magnetocaloric properties with Gd doping in Sm–Sr based manganite compounds: Influence of short-range charge–orbital ordering. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 519, 167413. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167413>

Phan, M. H., & Yu, S. C. (2007). Review of the magnetocaloric effect in manganite materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308, 325–340. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.07.025>

Sakka, A., M'nassri, R., Nofal, M. M., Mahjoub, S., Cheikhrouhou-Koubaa, W., Chniba-Boudjada, N., Oumezzine, M., & Cheikhrouhou, A. (2020). Structure, magnetic, and field dependence of magnetocaloric properties of $\text{Pr}_{0.3}\text{RE}_{0.7}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (RE = Eu and Er). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 514, 167158. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167158>

Shen, J., Mo, Z., Li, Z., Gao, X., Sun, H., & Xie, H. (2021). Research progress in magnetic refrigeration materials and technology. *Science China: Physics, Mechanics & Astronomy*, 51, 067502. <https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0339>

Song, Q., Wang, G., Yan, G., Mao, Q., Wang, W., & Peng, Z. (2008). Influence of the substitution of Sm, Gd, and Dy for La in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ on its magnetic and electric properties and strengthening effect on room-temperature CMR. *Journal of Rare Earths*, 26(6), 821–826. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(09\)60014-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60014-4)

Taboada-Moreno, C. A., Bolarín-Miró, A. M., Pedro-García, F., Cortés-Escobedo, C. A., & Sánchez-De Jesús, F. (2023). Role of Gd^{3+} on the magnetocaloric properties of lanthanum-strontium manganite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 570, 170542. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.170542>

Taboada-Moreno, C. A., Sánchez-De Jesús, F., Pedro-García, F., Cortés-Escobedo, C. A., Betancourt-Cantera, J. A., Ramírez-Cardona, M., & Bolarín-Miró, A. M. (2020). Large magnetocaloric effect near room temperature in Sr^{2+} doped $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 496, 165887. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165887>

Ezaami, A., Chaaba, I., Cheikhrouhou-Koubaa, W., Cheikhrouhou, A., & Hlil, E. K. (2018). Enhancement of magnetocaloric properties around room temperature in $(1-x)\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3/x\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ system ($0 \leq x \leq 1$). *Journal of Alloys and Compounds*, 735, 2331–2335. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.353>

Peñkala, M., Peñkala, K., Drozd, V., Fagnard, J.-F., & Vanderbemden, P. (2016). Effect of nanocrystalline structure on magnetocaloric effect in manganite composites $(1/3)\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/(2/3)\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$. *Journal of Alloys and Compounds*, 629, 98–104. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.216>

Passanante, S., Granja, L. P., Albornoz, C., Vega, D., Goijman, D., Fuertes, M. C., Ferreyra, C., Ghivelder, L., Parisi, F., & Quintero, M. (2022). Magnetocaloric effect in nanocrystalline manganite bilayer thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169545>