

Comportamiento magnetocalórico en manganitas lantano-estroncio dopadas con cobalto

Magnetocaloric behaviour of cobalt-doped lanthanum-strontium manganites.

I. González García ^{a,*}, F. Sánchez-De Jesús ^a, O. Rosales González ^a, C.A. Cortés-Escobedo ^b,
A.M. Bolarín-Miró ^a

^a Área Académica de Computación y Electrónica, 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 de las tecnologías con mayor potencial comercial, sin embargo, la aplicación de esta tecnología no se ha concretado debido a la necesidad de disponer materiales magnetocalóricos que trabajen a temperatura cercana al ambiente (300 K) y con bajos campos magnéticos (< 2 T). En este trabajo se analizó el efecto de la sustitución de Co^{3+} en posiciones de Mn^{3+} en la manganita de lantano-estroncio, $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ modificando x desde 0.05 a 0.2 mol, con el objetivo de disminuir la temperatura de trabajo, manteniendo el valor entropía magnética por encima de 2.5 J/kg·K y la capacidad de refrigeración superior a 80 J/K. Mediante DRX y su análisis por refinamiento Rietveld se confirmaron las fases romboédricas para todas las concentraciones. La magnetometría de muestra vibrante mostró orden ferromagnético a temperatura ambiente y la temperatura de Curie disminuyó hasta 300 K para la concentración de $x=0.15$, esto sugiere que el material puede ser un buen candidato para aplicaciones de refrigeración magnética.

Palabras Clave: Refrigeración magnética, magnetocalórico, manganita.

Abstract

Magnetic refrigeration is one of the technologies with the greatest commercial potential, however, the application of this technology has not been realized due to the need to have magnetocaloric materials that work near to room temperature (300 K) and with low magnetic fields (< 2 T). In this work was analyzed the effect of Co^{3+} substitution in Mn^{3+} positions in the lanthanum-strontium manganite, $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ varying x from 0.05 to 0.2 mol, with the objective of decreasing the working temperature, keeping the magnetic entropy value above 2.5 J/kg·K and the cooling capacity higher than 80 J/K. By XRD and its analysis by Rietveld refinement, rhombohedral phases were confirmed for all concentrations. Vibrating sample magnetometry showed ferromagnetic order at room temperature and the Curie temperature decreased to 300 K for the concentration of $x=0.15$, this suggests that the material may be a good candidate for magnetic refrigeration applications.

Keywords: Magnetic refrigeration, magnetocaloric, manganite.

1. Introducción

Los sistemas de refrigeración convencional, basados en la compresión-expansión de un gas, son una tecnología necesaria para el ser humano, pero contribuyen negativamente al calentamiento global, ya que emplean hidrofluorocarbonos para su funcionamiento, los cuales son responsables de la

reducción de la capa de ozono (Gschneidner *et al.*, 1999). Por esta razón, se han concentrado esfuerzos en encontrar refrigerantes más ecológicos y eficientes para sustituir los sistemas convencionales. La refrigeración magnética surge como una alternativa a la convencional, la cual se basa en la magnetización-desmagnetización de un material que muestre un elevado efecto magnetocalórico, el cual se mide a través del

*Autor para la correspondencia: go472536@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: go472536@uaeh.edu.mx (Itzel González García), fsanchez@uaeh.edu.mx (Félix Sánchez-De Jesús), omariosales91@gmail.com (Omar Rosales González), claudia.alicia.cortes@gmail.com (Claudia Alicia Cortés Escobedo), abolarin@uaeh.edu.mx (Ana María Bolarín-Miró).

Historial del manuscrito: recibido el 04/10/2022, última versión-revisada recibida el 18/11/2022, aceptado el 24/11/2022, publicado el 12/12/2022. DOI: <https://doi.org/10.29057/icbi.v10iEspecial7.9932>



cambio de entropía generado al someter un material a un campo magnético (Ghosh *et al.*, 1998). Por lo tanto, para implementar esta tecnología a nivel doméstico, es necesario disponer de materiales con un gran cambio de entropía en torno a la temperatura ambiente (300 K) a bajos campos magnéticos (2 T). En este sentido, el Gd y sus aleaciones presentan un alto efecto magnetocalórico cerca de la temperatura ambiente, sin embargo, estos materiales son excesivamente caros para su aplicación en sistemas domésticos, tienen baja estabilidad química y se degradan con el medio ambiente (Benford *et al.*, 1981). Una alternativa prometedora son los cerámicos avanzados, particularmente, las manganitas de lantano debido a que son económicas, sencillas de procesar, químicamente estables y sus propiedades magnéticas son modulables mediante dopaje, a través de la modificación de dos interacciones magnéticas presentes en manganitas de lantano dopadas: doble-intercambio (DI) y súper-intercambio (SI). Especialmente, en las manganitas de lantano dopadas con alcalinotérreos, con fórmula general $\text{La}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$ siendo B cualquier alcalinotérreo, se produce una descompensación de cargas y para mantener la neutralidad electrónica se generan Mn^{4+} , que al enlazarse con un Mn^{3+} a través del O^{2-} originan el DI, dando lugar a un orden ferromagnético que debilita las interacciones antiferromagnéticas (SI) de las manganitas. El dopaje con Sr^{2+} con la relación estequiométrica de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO), se ha reportado como la óptima para obtener un orden ferromagnético (Bolarín-Miró *et al.*, 2007), (Bolarín-Miró *et al.*, 2020), (Taboada-Moreno *et al.*, 2020). La LSMO muestra un orden ferromagnético a temperatura ambiente y un cambio de entropía de $3.47 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ bajo un campo magnético aplicado de 1.8 T, sin embargo, su temperatura de Curie (T_C) está alrededor de 374 K, limitando su aplicación en sistemas domésticos. Una manera de disminuir la T_C y las propiedades magnéticas en este material es por medio del dopaje. Se han realizado estudios de dopaje con iones de Sr^{2+} (Daengsakul *et al.*, 2009), Ca^{2+} (Jonker *et al.*, 1950), Ag^{2+} (Afify *et al.*, 2021), Cu^{2+} (Chau *et al.*, 2003) y Ni^{4+} (Feng *et al.*, 2000), para analizar los cambios en la estructura magnética y lograr una disminución en la T_C . Entre los posibles dopantes, destaca el interés en el ion Co^{3+} , debido a que no sigue estrictamente la regla de Hund pudiendo mostrar diferentes estados de espín y, por lo tanto, momentos magnéticos, dependiendo del campo cristalino: bajo (t_{2g}^6), intermedio ($t_{2g}^5e_g^1$) o alto ($t_{2g}^3e_g^2$), (Yang *et al.*, 2006), lo que hace posibles interacciones magnéticas de DI y SI entre los enlaces de Co y Mn, ($\text{Mn}^{3+}\text{-O-Co}^{3+}$, $\text{Co}^{4+}\text{-O-Co}^{3+}$).

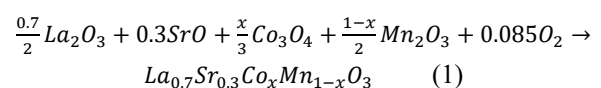
Recientemente, varias investigaciones se han centrado en el estudio del efecto del Co como dopante en manganitas tal como lo muestran Phuc y col., con el sistema $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ ($0.1 \leq y \leq 0.5$, $\Delta y = 0.2$) determinando que la interacción Mn-O-Co no es una interacción de doble intercambio (sino de súperintercambio ferromagnético), y el dopaje produce un interesante escenario de estados de espín e interacciones que depende del método de síntesis y del desorden (Phuc *et al.*, 2003). Mediante difracción de neutrones Zhao y col., concluyen que los niveles de dopaje de cobalto superiores a 0.3 debilitan la interacción de doble intercambio y reducen la temperatura de Curie, debido a una competencia en las interacciones magnéticas en el LSMO dopado con cobalto (Zhao *et al.*, 2005). En un estudio complementario Dai y col., observaron que la sustitución de iones de Mn por iones de Co reducía el momento magnético y la temperatura de

transición FM-PM a medida que se incrementaba el nivel de cobalto, donde el valor mínimo del momento magnético se registró en $x = 0.5$ (Dai *et al.*, 2007). Recientemente Al-Yahmadi y col., describieron que la sustitución de Mn^{3+} por Co^{2+} en nanopulvos de $\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ disminuye la relación $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ y debilita la interacción de doble intercambio reduciendo notablemente la temperatura de Curie, mostrando orden paramagnético a temperatura ambiente concluyendo que la sustitución de Co por Mn en la manganita estudiada potencia el efecto magnetocalórico (Al-Yahmadi *et al.*, 2021). Chen y col., determinaron que para concentraciones inferiores a 0.2 mol de Cobalto en la LSMO la interacción ferromagnética permanece y para concentraciones intermedias de Co, entre 0.3 y 0.8 mol, induce un estado de cristal de espín, debido a la complejidad de las interacciones que surgen entre los iones de Co y Mn, ya que hay competencia entre las interacciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas (Chen *et al.*, 2014). Los cambios correlacionados en la estructura cristalina y el aumento de la concentración de cobalto promueven el desdoblamiento de los niveles de e_g que aumenta la localización de los electrones, lo que disminuye la T_C fue fundamentado en el informe de Olarte y colaboradores (Olarte *et al.*, 2011).

Tal como se ha mostrado, hay investigaciones interesantes sobre el dopaje de cobalto en las propiedades de la manganita de lantano, pero el efecto del cobalto en la interacción magnética de las manganitas de lantano dopadas con estroncio, sintetizadas mediante molienda de alta energía, y en particular en sus propiedades magnetocalóricas, aún no se ha estudiado en profundidad. Con base en lo anteriormente mencionado, este trabajo se enfoca en realizar un estudio detallado del efecto del dopaje con cobalto sobre la estructura cristalina, el comportamiento magnético y la temperatura de Curie de polvos de LSMO sintetizados por molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico.

2. Metodología Experimental

Mn_2O_3 (Sigma-Aldrich, pureza 99%), La_2O_3 (Sigma-Aldrich, pureza 99.99%), Co_3O_4 (Sigma-Aldrich, pureza ~99%) y SrO (Sigma-Aldrich, pureza 99%), fueron los materiales usados como óxidos precursores. Éstos fueron mezclados con una relación estequiométrica siguiendo la siguiente ecuación (1), con valores de x que van desde 0 a 0.20 en incrementos de 0.05.



Las mezclas estequiométricas de polvos se depositaron en un vial de acero con un volumen de $1.23 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$ con bolas de acero de 12.7 mm de diámetro en una relación en peso bolas:polvo de 10:1, los viales se sellaron y dispusieron en un molino de alta energía marca Spex sampleprep 8000D-115 por 5 h en intervalos de 90 min con 30 minutos de descanso entre cada intervalo y se obtuvieron los polvos químicamente activados. Las fases y la estructura cristalina de las muestras de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX) en un difractor marca Inel Equinox-

2000 XRD equipado con Co K α (1.789Å), en un intervalo de 20° a 80° (2 θ). Los patrones de DRX se refinaron mediante refinamiento Rietveld usando el programa MAUD. Las mediciones magnéticas como ciclos de histéresis, T_C y las isothermas magnéticas fueron obtenidas con un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) marca MicroSense EV7 bajo un campo magnético externo de ± 18 kOe.

3. Resultados y discusión

3.1. Estructura Cristalina

Los patrones de difracción a temperatura ambiente se muestran en la Figura 1, en la que se aprecia que no hay fases secundarias, sólo se distinguen los picos correspondientes a la fase principal de la manganita, la cual es, para todas las muestras, una fase romboédrica con grupo espacial *R-3c* (COD 96-400-2479). En la Figura 2 se presenta la celda unitaria de tipo romboédrica, donde los átomos de La y Sr ocupan la posición 0, 0, 1/4, los de Mn y Co la posición 0, 0, 0 y los de O la posición 1/2, 0, 1/4. La Tabla I resume los parámetros de red, los ángulos de enlace y el ajuste del refinamiento (χ^2), obtenidos a partir del refinamiento Rietveld, donde x corresponde al nivel de dopaje de Co expresado en moles.

Tabla 1: Parámetros de Refinamiento

x (mol)	Parámetros de Red (Å)		Mn-O-Mn (grados)	χ^2
	a=b	c		
0	5.502	13.361	166.40	1.65
0.05	5.467	13.302	162.18	1.46
0.1	5.496	13.348	162.18	1.31
0.15	5.479	13.326	162.20	1.45
0.2	5.481	13.315	178.04	1.37

En la tabla I se observa que los parámetros de red se modifican con el incremento de contenido de cobalto, esto se debe a que el radio iónico del Co es menor que el Mn (Co³⁺ = 0.545 Å, Mn³⁺ = 0.645 Å). Además, la sustitución de Mn³⁺ por Co³⁺ produce una distorsión en la red cristalina modificando los ángulos de los enlaces Mn-O-Mn.

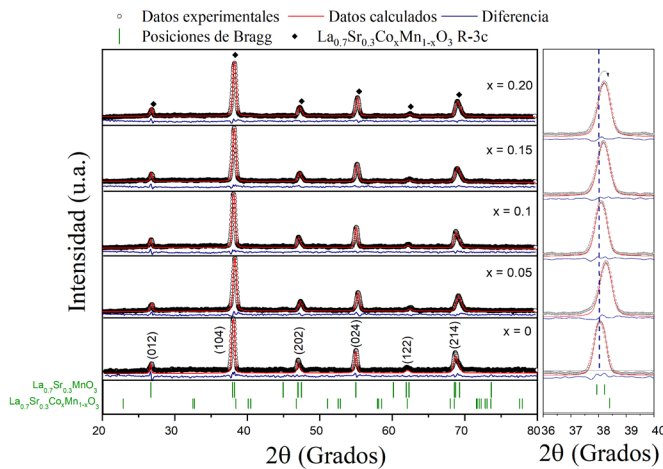


Figura 1: Patrones de DRX y refinamiento Rietveld de las muestras de La_{0.7}Sr_{0.3}Co_xMn_{1-x}O₃ (0 ≤ x ≤ 0.20, Δx = 0.05).

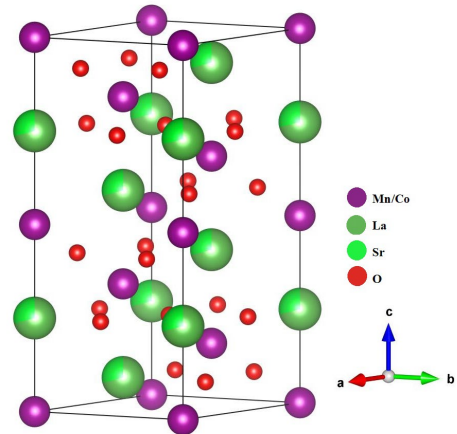


Figura 2: Estructura cristalina de La_{0.7}Sr_{0.3}Co_xMn_{1-x}O₃

3.2. Propiedades magnéticas

En la Figura 3 se muestra los ciclos de histéresis magnética para La_{0.7}Sr_{0.3}Co_xMn_{1-x}O₃ con diferentes niveles de dopaje, x (0.05, 0.1, 0.15, 0.2). Los ciclos muestran un comportamiento ferromagnético para todas las composiciones, con una disminución de los valores de magnetización al incrementar el contenido de Co. Esto se atribuye a las diferentes interacciones magnéticas presentes entre Co³⁺ y Mn³⁺. Para las concentraciones mayores a 0.15 mol de Co, el comportamiento tiende a paramagnético, esto debido a que al incrementar el contenido de Co se debilita el doble intercambio entre los cationes de Mn⁴⁺-O²⁻-Mn³⁺.

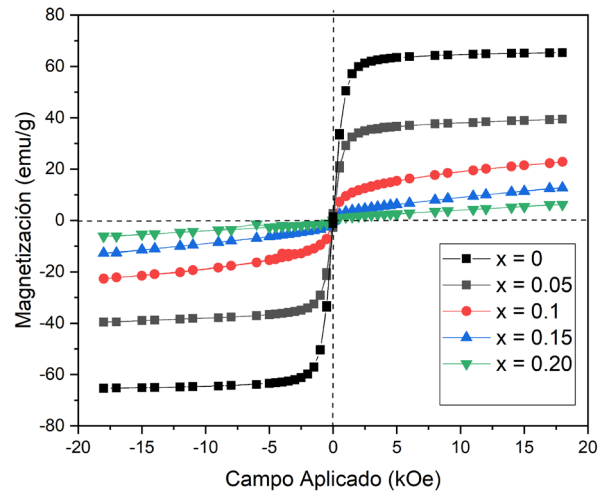


Figura 3: Ciclos de histéresis magnética de La_{0.7}Sr_{0.3}Co_xMn_{1-x}O₃ (0 ≤ x ≤ 0.20, Δx = 0.05), a un campo aplicado de 18 kOe.

3.3. Propiedades magnetocalóricas

Al analizar los ciclos de histéresis y observar que a temperatura ambiente las muestras de x = 0.15 y x = 0.20 tienden a un comportamiento paramagnético, se procedió a calcular la temperatura de Curie. Se hizo un barrido de temperatura desde 120 a 420 K bajo un campo magnético constante de 10 kOe. Para obtener la temperatura de Curie se ocupó la ecuación (2):

$$T_c = \frac{\partial M}{\partial T} \quad (2)$$

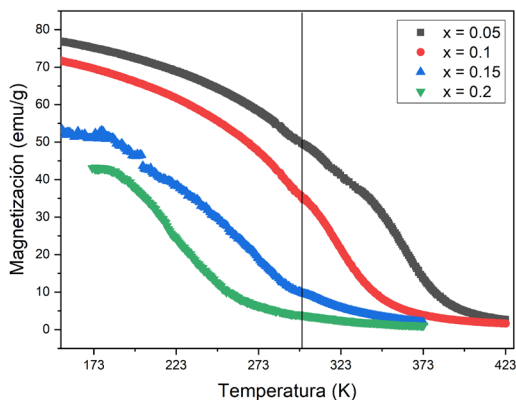


Figura 4: Magnetización en función de la temperatura a 10 kOe, para la $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.20$, $\Delta x = 0.05$).

En la Figura 4 se muestra la variación de magnetización con la temperatura, cuando se somete a un campo magnético de 10 kOe. Se puede observar el cambio de orden ferromagnético a paramagnético a diferentes temperaturas en función del nivel de dopaje. El análisis de los resultados mostrados en la Figura 4 permiten determinar la temperatura de Curie (T_c), la cual se presenta en la Tabla 2 y se aprecia que disminuye al aumentar el contenido de Co, siendo la muestra con 0.15 mol de Co la que alcanzó una temperatura de Curie aproximadamente de 300 K.

Tabla 2. Temperatura de Curie en función del nivel de dopaje (x)

x (mol)	T_c (K)
0.05	370
0.1	330
0.15	295
0.2	278

4. Conclusiones

La sustitución de cobalto en posiciones del manganeso no modifica la estructura cristalina de la manganita de lantano-estroncio, pero provoca una distorsión de la red, que se observa como una modificación en el ángulo de enlace Mn-O-Mn, debido a que el radio del Co^{3+} es menor al radio del Mn^{3+} , conservando la estructura romboédrica. Adicionalmente, la presencia de cobalto provoca una disminución en la magnetización y en la temperatura de Curie, lo que es atribuido a la generación de nuevas interacciones antiferromagnéticas entre el Co^{3+} y el Mn^{3+} . La concentración $x = 0.15$ de Co mostró una T_c más cercano a la temperatura ambiente por lo que se vislumbra como un buen candidato para su aplicación en la refrigeración magnética.

Agradecimientos

I. González García agradece a Conacyt por la beca otorgada para la realización de sus estudios de Posgrado en la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Referencias

Afify, M. S., El faham, M. M., Eldemerdash, U., El Roubay, W. M. A., El-Dek, S. I., (2021). Room temperature ferromagnetism in Ag doped LaMnO_3 nanoparticles. *Journal of alloys and compounds* 861, 158570. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.158570

Al-Yahmadi, I. Z., Gismelseed, A. M., Al Ma'Mari, F., Al-Rawas, A. D., Al-Harathi, S. H., Yousif, A. Y., Myint, M. T. Z., (2021). Structural, magnetic and magnetocaloric effect studies of $\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{A}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ (A = Co, Ni, Zn) perovskite manganites. *Journal of alloys and compounds* 875, 169977. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.159977

Benford, S. M., Brown, G. V., (1981). T-S diagram for gadolinium near the Curie temperature. *Journal of applied physics* 52(3), 2110-2112. DOI: 10.1063/1.329633

Bolarín-Miró, A. M., Sánchez-de Jesús, F., Ponce, A., Martínez, E. E., (2007). Mechano-synthesis of Lanthanum Manganite. *Materials science and engineering: A* 454-455, 69-74. DOI: 10.1016/j.msea.2006.12.062

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. DOI: 10.1007/s00339-020-03555-w

Chau, N., Niem, P. Q., Nhat, H. N., Luong, N. H., Tho, N. D., (2003). Influence of Cu substitution for Mn on the structure, magnetic, magnetocaloric and magnetoresistance properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ perovskites. *Physica B: Condensed matter* 327, 214-217. DOI: 10.1016/s0921-4526(02)01731-3

Chen, X. G., Fu, J. B., Yun, C., Zhao, H., Yang, Y. B., Du, H. L., Yang, J. B., (2014). Magnetic and transport properties of cobalt doped $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. *Journal of applied physics* 116(10), 103907. DOI: 10.1063/1.4894713

Daengsakul, S., Mongkolkachit, C., Thomas, C., Siri, S., Thomas, I., Amornkitbamrung, V., Maensiri, S., (2009). A simple thermal decomposition synthesis, magnetic properties, and cytotoxicity of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanoparticles. *Applied physics A* 96, 691. DOI: 10.1007/s00339-009-5151-0

Feng, J. W., Ye, C., Hwang, L. P., (2000). Magnetic and magnetotransport properties in the Ni-doped $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ system. *Physical review B* 61(18), 12271-12276. DOI: 10.1103/physrevb.61.12271

Ghosh, K., Lobb, C. J., Greene, R. L., Karabashev, S. G., Shulyatev, D. A., Arsenov, A. A., Mukovskii, Y., (1998). Critical Phenomena in the Double-Exchange Ferromagnet $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. *Physical review letters* 81, 4740-4743. DOI: 10.1103/physrevlett.81.4740

Gschneidner, K. A., Pecharsky V. K., (1999). Magnetic refrigeration materials (invited). *Journal of applied physics* 85(8), 5365-5368. DOI:10.1063/1.369979

Jonker, G. H., Van Santen, J. H., (1950). Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physica* 16, 337-349. DOI: 10.1016/0031-8914(50)90033-4

Olarte, J. A., (2011). Efectos de las tensiones en manganitas de $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$). *Visión electrónica* 6(1), 4752.

Phuc, N. X., Bau, L. V., Khiem, N. V., Son, L. H., Nam, D. N. H., (2003). Magnetic and transport properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ no double exchange between Mn and Co. *Physica B: Condensed matter* 327(2-4), 177-182. DOI: 10.1016/s0921-4526(02)01721-0

Taboada-Moreno, C. A., Sanchez-De Jesús, F., Pedro-García, F., Cortés-Escobedo, C. A., Betancourt-Cantera, J. A., Ramirez-Cardona, M., Bolarín-Miró, A. M., (2020). Large magnetocaloric effect near to 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. DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.165887

Yang, J. B., Kim, M. S., Creel, T. F., Zhao, H., Chen, X. G., Yelon, W. B., James, W. J., (2016). Structural, magnetic and transport properties of B-site substituted perovskite $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. *Perovskite materials-synthesis, characterization, properties and applications*. DOI: 10.5772/61770

Zhao, B. C., Song, W. H., Ma, Y. Q., Zhang, R. L., Yang, J., Sheng, Z. G., Sun, Y. P., (2005). Magnetic and transport properties of the Co-doped manganite $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$). *Physica status solidi (b)* 242(8), 1719-1727. DOI: 10.1002/pssb.200440052