



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sábato”**

**Estudio del Efecto magnetocalórico en perovskitas de
 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}(\text{CoFe})\text{O}_3$ (*)**

Por Lic. Fabiana Morales

Director

Dr. Mariano Quintero

Dr. Joaquín Sacanell

(*) Tesis para optar por el título de Doctor en Ciencia y Tecnología, mención Física

República Argentina

2024

“La vida no es fácil, para ninguno de nosotros.

Pero... ¡qué importa!

Hay que perseverar y, sobre todo,

tener confianza en uno mismo...”

Marie Curie

Agradecimientos

Esta es una de las partes que siempre se deja al final de escribir una tesis, sin embargo, es de las más importantes. Estamos donde estamos gracias a cientos de personas o cómo bien dijo Newton *“Si he logrado ver más lejos, ha sido porque he subido a hombros de gigantes”*.

Por mi parte quiero resaltar mi agradecimiento a Dios o lo que sea que mueve el universo. Es increíble lo que somos como humanidad en esta tierra.

Quiero agradecer a mis padres por apoyarme con amor en este camino. Por ser ejemplo de superación, resiliencia y tenacidad.

A mi pareja quien acompaña mis días con amor, admiración y paciencia. Quién logró sacar sonrisas en momentos oscuros y creyó en mi cuando ni yo misma lo hacía.

A mi familia, por sus oraciones y siempre apoyar en la distancia mi camino.

Le agradezco a Argentina, el país que elegí para emigrar del mío y me recibió con amor, me dio amigos, trabajo y me impulsó a crecer.

Gracias de corazón a Joaquín Sacanell y Mariano Quintero, y a las personas por las que llegué a ellos, en un momento donde no sabía si seguir este camino, ellos me recibieron, me guiaron e impartieron enseñanzas para mejorar en mi camino como investigadora.

A Sebastián Passanante, por tu paciencia por convertirte en más que un compañero de oficina, un amigo, gracias por bancarme en todo momento.

A los chicos del coffe break, gracias por las charlas, las risas y el café que aliviaron el estrés de esta vida de becario. A los becarios de CNEA a quienes agradezco que sean unidos, que se preocupen por el otro, espero que esa organización y empatía perduren.

Les agradezco a Augusto Mejía, Belen Vigna y Diego Lamas por su ayuda con las muestras y sus caracterizaciones previas. A Silvana Arroyo quien con paciencia me enseñó el uso del difractómetro y colaboró con las medidas de DRX en el Difractómetro del INTECIN-FIUBA. A Marcelo Pagnola por acompañarme en este camino. Al departamento de Caracterización de Materiales del Centro Atómico Bariloche por su colaboración con las mediciones de microscopia SEM. A Cinthia Ramos quien colaboró con las mediciones y análisis de Mössbauer. A Gabriela Leyva por brindar su enseñanza y guía en el laboratorio con la síntesis de los compuestos.

Resumen

En esta tesis se presenta la síntesis, caracterización de estructura, morfología, propiedades magnéticas y el estudio del Efecto magnetocalórico en las perovskitas $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Específicamente nos centramos en el estudio de la influencia de la estructura y dopaje en las propiedades magnéticas y en el efecto magnetocalórico de las mismas.

El estudio del efecto magnetocalórico (EMC) se define como el estudio de la variación adiabática o del cambio isotérmico en la entropía magnética de un material cuando se aplica un campo magnético externo[1]. Este EMC depende de las propiedades magnéticas de los materiales por lo que nos vimos interesados en estudiar el EMC en perovskitas tipo ABO_3 , donde en el sitio A se encuentran la tierra rara La y el alcalino terreo Sr en proporciones 0,6 y 0,4 debido a que se ha reportado que tiene una transición magnética a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente y en el sitio B decidimos usar metales de transición como lo son el Fe y Co, para estudiar su influencia en el comportamiento magnético y EMC.

Para estudiar la influencia del dopaje, en este trabajo iniciamos con el estudio del comportamiento magnético y el EMC de polvos nanoestructurados $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ entre las muestras límites que son las que tienen $x=0$ $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ (LSCO) y $x=1$ $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$ (LSFO). Usando ese conocimiento como base, analizamos finalmente el comportamiento de los dopajes intermedios con $x = 0,2, 0,5$ y $0,8$.

Las muestras fueron sintetizadas mediante un método desarrollado en el laboratorio, que permite obtener nanopartículas desaglomeradas, conocido como método de mojado de poros. Para el cual se prepararon soluciones con dopajes de hierro $x = 0, 0,2, 0,5, 0,8$ y 1 y se utilizaron membranas de policarbonato con poros de 200 nm y 800 nm . Dado que las muestras fueron tratadas térmicamente a temperaturas de 800°C y 1000°C , se obtuvieron un total de 18 muestras.

Mediante difracción de rayos X, se observó que las muestras LSCO con $x=0$ exhiben dos fases una fase cúbica y una ortorrómbica. Para las muestras LSFO con $x = 1$ se obtiene una estructura de tipo perovskita romboédrica, asociada al grupo espacial $R\bar{3}c$, y se observaron impurezas que pueden asociarse a una presencia mínima de hematita. Para las muestras dopadas se obtuvo que todas las muestras cristalizan en el grupo espacial $R\bar{3}c$ independientemente de la relación Co/Fe presente en la perovskita. Los tamaños de cristalita para todas las muestras van desde los 28,8 nm hasta los 60 nm.

En cuanto a la morfología, las muestras mostraron forma de nanotubos y nanohilos, en general. En una de las muestras dopadas se observaron aglomerados de partículas amorfas. Los diámetros de los nanohilos y los espesores de las paredes de los nanotubos, correlacionan con el tamaño de las partículas, yendo desde aproximadamente 90 nm a 160 nm. En el caso de los tubos, se observó que el tamaño medio de partículas que los conforman dependen del dopaje con hierro, a mayor dopaje con hierro se observaron tamaños más chicos de partículas y formaciones de paredes más compactas.

Una vez analizadas la estructura y morfología de las muestras, estudiamos el comportamiento magnético en todas las muestras. A partir de las mediciones de magnetización en función de la temperatura, observamos transiciones del estado paramagnético al ferromagnético, con la presencia de un estado bloqueado a bajas temperaturas. Obtuvimos las temperaturas de Curie y de bloqueo (T_C y T_B).

Se observó que el dopaje de hierro provoca una disminución en la magnetización máxima de las muestras. Este efecto es consistente a través de todas las mediciones, independientemente del tamaño de poro o el tratamiento térmico aplicado. A su vez observamos que las muestras con tratamiento a 800°C presentan una temperatura de bloqueo más alta que las muestras tratadas a 1.000°C . Las mediciones de magnetización en función de la temperatura exhiben un comportamiento típico de materiales ferromagnéticos. Sin embargo, en las muestras con mayor dopaje de hierro ($x \geq 0,8$) no se observó una T_C en el rango de medición, de 50K a 400K.

Del estudio de la magnetización en función del campo magnético, observamos que el dopaje con hierro afecta tanto la magnetización de máxima ($M_{\text{máxima}}$) como el campo

coercitivo (H_C) de las muestras. La $M_{m\acute{a}xima}$ tiende a disminuir al aumentar el dopaje con Fe, mientras que la influencia en H_C es menos regular.

Las muestras con menor dopaje de Fe presentan curvas de histéresis con comportamiento ferromagnético por debajo de T_C y paramagnético por encima de T_C . Por su parte, las muestras con mayor dopaje de hierro muestran un aumento del campo coercitivo y un comportamiento bloqueado, reminiscente a sistemas superparamagnéticos. Realizamos un estudio de Arrot donde determinamos que la transición magnética es de segundo orden para todas las muestras estudiadas.

Finalmente, realizamos un estudio del EMC indirecto a través del cálculo del cambio en la entropía magnética ΔS , en función de la temperatura y el campo magnético aplicado. Observamos que las muestras con mayor contenido de cobalto poseen un $\Delta S_{m\acute{a}x}$ que es mayor y tienen un ancho del pico de ΔS en función de la temperatura más angosto que en las muestras con mayor contenido de dopaje de hierro, las cuales a medida que se aumentaba el dopaje mostraban una amplificación del rango de temperaturas donde hay un cambio en la entropía.

Palabras clave: perovskitas, efecto magnetocalórico, cobaltitas con dopaje de hierro, nanotubos, nanohilos, refrigeración magnética.

Abstract

This thesis presents the synthesis, structural characterization, morphology, magnetic properties, and study of the magnetocaloric effect (MCE) in $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ perovskites. Specifically, we focus on the influence of structure and doping on their magnetic properties and MCE.

The study of the MCE is defined as examining the adiabatic variation or isothermal change in the magnetic entropy of a material upon the application of an external magnetic field. This MCE depends on the magnetic properties of the materials, which motivated us to study MCE in ABO_3 type perovskites where the A site comprises La and Sr in proportions of 0,6 and 0,4, as they are reported to exhibit a magnetic transition near room temperature. For the B site, we decided to use transition metals such as Fe and Co to study their influence on magnetic behavior and MCE.

To study the influence of doping, we initiated with the magnetic behavior and MCE study of nanostructured $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ powders between the parental samples, which are $x=0$ ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ -LSCO) and $x=1$ ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$ - LSFO). Using this knowledge as a base, we finally analyzed the behavior of intermediate doping levels with $x = 0,2, 0,5,$ and $0,8$.

The samples were synthesized using a method developed in our laboratory, known as the pore wetting method, which allows the production of deagglomerated nanoparticles. Solutions with iron doping $x = 0, 0,2, 0,5, 0,8,$ and 1 were prepared, and polycarbonate membranes with pores of 200 nm and 800 nm were used. Since the samples were thermally treated at temperatures of 800°C and 1000°C , a total of 18 samples were obtained.

X-ray diffraction revealed that LSCO samples ($x=0$) exhibit two phases: a cubic phase and an orthorhombic phase. Samples treated at 800°C showed some impurity peaks that could not be identified due to their low intensity.

For LSFO samples ($x=1$), a rhombohedral perovskite structure associated with the space group $R\bar{3}c$ was obtained, and impurities that could be associated with minimal hematite presence were observed.

For doped samples, it was found that all samples crystallize in the $R\bar{3}c$ space group regardless of the Co/Fe ratio present in the perovskite. The crystallite sizes for all samples ranged from 28,8 nm to 60 nm.

Regarding morphology, the samples generally showed forms of nanotubes and nanowires. In one of the doped samples, agglomerates of amorphous particles were observed. The diameters of the nanowires and the thicknesses of the nanotube walls correlate with the particle size, ranging from approximately 90 nm to 160 nm. In the case of the tubes, it was observed that the average particle size that forms them depends on the iron doping; higher iron doping resulted in smaller particle sizes and more compact wall formations.

After analyzing the structure and morphology of the samples, we studied the magnetic behavior in all samples. From the magnetization measurements as a function of temperature, we observed transitions from the paramagnetic to the ferromagnetic state, with the presence of a blocked state at low temperatures. We obtained the Curie and blocking temperatures (T_C) and (T_B).

Iron doping causes a consistent decrease in the maximum magnetization (M_{max}) of the samples across all conditions, regardless of pore size or thermal treatment. Samples treated at 800°C presented higher blocking temperatures than those treated at 1000°C. Temperature-dependent magnetization measurements exhibited typical ferromagnetic behavior. However, in samples with higher iron doping ($x \geq 0,8$), no T_C was observed within the measurement range of 50K to 400K.

Field-dependent magnetization studies showed that iron doping affects both the saturation magnetization (M_{max}) and the coercive field (H_C). M_{max} tends to decrease with increasing Fe content, while the influence on H_C is less consistent.

Samples with lower Fe doping exhibit hysteresis curves with ferromagnetic behavior below T_C and paramagnetic behavior above T_C . In contrast, samples with higher iron doping show increased coercive fields and blocked behavior, reminiscent of superparamagnetic systems. An Arrot plot study determined that the magnetic transition is second-order for all studied samples.

Finally, we conducted an indirect MCE study by calculating the change in magnetic entropy (ΔS_{\max}) as a function of temperature and applied magnetic field. Samples with higher cobalt content exhibit a larger ΔS_{\max} , but with narrower temperature peaks for MCE compared to iron-doped samples, which displayed an amplification of the temperature range where there is a change in entropy as doping increased.

Keywords: perovskites, magnetocaloric effect, iron-doped cobaltites, nanotubes, nanowires, magnetic refrigeration.

Tabla de contenido

1. Introducción	1
Planteamiento del Problema	1
Fundamentos Teóricos	4
Propiedades Magnéticas	4
Variedades Magnéticas	6
Arrot plot	13
Efecto Magnetocalórico (EMC)	16
Materiales estudiados para EMC	20
Propiedades Magnéticas y EMC de Sistemas Nanoparticulados	20
Temperatura de Bloqueo	25
Mediciones de magnetización ZFC, FCW y FCC	26
EMC de Sistemas Nanoparticulados	28
Estructura Cristalina del $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	30
Magnetismo de las perovskitas	34
Magnetismo en $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$ (LSFO) y $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ (LSCO)	35
Antecedentes del estudio del EMC en perovskitas de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	39
Objetivos Generales	41
2. Materiales y Métodos	42
Método de Síntesis	42
Síntesis por el método de mojado de poros	47
Técnicas Experimentales	49
Difracción de Rayos-X	49
Morfología y Tamaño de las Nanopartículas	56
Caracterización Magnética	59
Magnetometría de Muestra Vibrante	59
Espectroscopía Mössbauer	61
Análisis del EMC	63

3. <i>Estudio del Efecto Magnetocalórico (EMC) en los nanomateriales de $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$</i>	65
Sección Experimental	66
Resultados y discusión	67
Conclusiones	85
4. <i>Estudio en el Efecto Magnetocalórico (EMC) en los nanomateriales de $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_3$</i>	87
Resultados experimentales y discusión	87
Conclusiones	99
5. <i>Estudio en el Efecto Magnetocalórico (EMC) de los nanomateriales $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-x}Fe_xO_{3-y}$</i>	101
Resultados experimentales y discusión	102
Conclusiones	150
6. <i>Conclusiones Generales</i>	153
7. <i>Publicaciones surgidas a partir de esta tesis</i>	160
8. <i>Bibliografía</i>	161

Capítulo I

1. Introducción

Planteamiento del Problema

A lo largo del tiempo, el hombre ha buscado formas de facilitar su día a día y de mejorar su calidad de vida, lo que lo ha llevado a la investigación y estudio de nuevos materiales. En la Edad de Hierro, alrededor del siglo VI a.C, en Magnesia (Asia Menor) se descubrió un material con propiedades peculiares que tenía la capacidad de atraer el hierro, éste es el primer imán conocido. Más tarde, entre los años 625 a.C y 545 a.C, Tales de Mileto fue el primer filósofo en estudiar las propiedades de este material; sin embargo, los principios y mecanismos que explican los fenómenos magnéticos son complejos y su entendimiento fue eludido hasta tiempos relativamente recientes [1].

Uno de los descubrimientos más importantes fue el *Efecto Magnetocalórico (EMC)*, que se define como la variación de temperatura adiabática o como el cambio isotérmico en la entropía magnética de un material y se manifiesta cuando un material magnético es sometido a un campo magnético, lo que provoca una alineación de los espines del material en dirección al campo. Como resultado de la reducción de la entropía magnética, el material experimenta un calentamiento para compensar la pérdida de entropía mediante un aumento en la entropía. Posteriormente, al retirar el campo magnético, los espines vuelven a su estado desordenado, lo que conlleva un incremento en la entropía magnética y una disminución en la entropía, generando un descenso en la temperatura o enfriamiento [2,3].

En 1843, Joule estudió los efectos del calor que se generaban en muestras de hierro sometidas a cambios en el campo magnético a bajas temperaturas [4]. Tiempo después entre 1860 y 1878 William Thomson usando consideraciones termodinámicas fue el primero en darse cuenta de que si la magnetización de una muestra disminuía con la temperatura, la muestra se calentaría de manera reversible al introducirse en un campo magnético y se enfriaría al retirarlo [5]. Se dice que en 1881 el “efecto magnetocalórico”

(EMC) fue descubierto por E Warburg quien observó el fenómeno en el hierro [6], pero no fue hasta 1917 que P. Weiss y A. Piccard descubrieron experimentalmente el efecto magnetocalórico al observar y reportar un cambio de 0,7 K de temperatura en el níquel el cual era reversible [7]. La naturaleza del EMC fue explicada en profundidad a mediados de la década de 1920 por WF Giauque y su estudiante P Debyem, quienes también fueron los primeros en verificar su predicción experimentalmente, logrando alcanzar una temperatura de 0,25 K mediante la desmagnetización adiabática de sulfato de gadolinio hidratado [8]. El estudio y comprensión de este fenómeno ha sido un área de relevante actividad de investigación, con esfuerzos en la búsqueda de nuevos materiales magnetocalóricos y en la aplicación de técnicas de ingeniería de materiales para optimizar sus propiedades con miras a su implementación en dispositivos de refrigeración magnética a temperatura ambiente [9].

La búsqueda de energías renovables, su eficiencia y sostenibilidad han sido uno de los temas principales en las últimas décadas [9]. Además de enfocarnos en la búsqueda de fuentes de energía primaria y en métodos para evitar nuestra dependencia de fuentes de energía no renovables, también es fundamental dedicar grandes esfuerzos a mejorar la eficiencia de la conversión de energía. En diversos estudios se ha reportado que el consumo de los distintos mecanismos de refrigeración actual representan un porcentaje importante del consumo de energía global. La refrigeración convencional vigente, basada principalmente en la compresión de gases, ha alcanzado un límite de eficiencia energética. El proceso de expansión y compresión de un gas en estos refrigeradores conlleva a un consumo de energía de refrigeración de alrededor del 25% en residencias y del 15% en el ámbito comercial [10].

Específicamente en Argentina las heladeras constituyen el principal consumo de electricidad en el sector residencial. Auditorías energéticas realizadas en hogares de la Ciudad de Buenos Aires y Gran Buenos Aires indican que los dispositivos de refrigeración representan el 24% ($\pm 10\%$) del consumo residencial y aproximadamente el 8% del consumo total eléctrico total del país. Las heladeras antiguas consumen aproximadamente el doble que las nuevas con etiquetas A, además, utilizan gases peligrosos y contaminantes como los clorofluorocarbonos (CFCs) e hidroclorofluorocarbonos (HCFCs) [11]. Se proyecta que los refrigeradores magnéticos

podrán operar con un ahorro de energía superior al 30% en comparación con los refrigeradores de ciclos de vapor convencionales. Estas tecnologías emergentes ofrecen una alternativa prometedora y más eficiente desde el punto de vista energético, al tiempo que evitan el uso de gases perjudiciales para el medio ambiente [12].

Con esta motivación para investigar y desarrollar materiales magnéticos para aplicaciones de energía, en el año 1997 Pecharsky reportó el EMC gigante a temperatura ambiente del Gd y materiales compuestos con Gd [13,14]. Esto generó un rápido aumento en la investigación del EMC de materiales. Sin embargo, debido al alto costo de los materiales relacionados con Gd, el interés se ha dirigido hacia la búsqueda de materiales alternativos que exhiban propiedades magnéticas interesantes a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente.

Es por esto, que las perovskitas tipo ABO_3 han sido de gran interés, en particular las manganitas (Mn) observándose valores del EMC altos, en compuestos conformados con La y Sr, como es el caso del $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, en la cual, se ha reportado que tiene una temperatura de transición cercana a la temperatura ambiente y un EMC gigante. Estos valores son consecuencia de la interacción de doble intercambio entre los iones de manganeso Mn^{+3} y Mn^{+4} [10,15,16].

Una familia afín de perovskitas con propiedades magnéticas relacionadas con los iones +3 y +4 son los óxidos de cobalto de valencia mixta con fórmula $R_{1-x}A_xCoO_3$, en los que el Co presenta diferentes estados de oxidación y espín, dando lugar a una gran variedad de comportamientos en cuanto a su magnetismo [17,18], propiedades eléctricas [19,20] y electroquímicas [21,22].

Como ejemplo de este comportamiento en una cadena $Co^{+3}-O^{2-}-Co^{+3}$ se observa una interacción antiferromagnética (AFM), mientras que para $Co^{+3}-O^{2-}-Co^{+4}$ la interacción es ferromagnética (FM) y generalmente está acoplado con un comportamiento metálico. Puede ocurrir una fuerte competencia entre aquellas interacciones que pueden desencadenarse por distorsiones de la estructura ideal de perovskita (que surgen de la sustitución parcial de R por A), dando lugar a estados magnéticos no homogéneos [23–

25], en estrecha semejanza con la fenomenología de las manganitas separadas en fase [26].

Recientemente, se ha observado un cambio en las propiedades magnéticas y el EMC de los óxidos de Co y materiales relacionados, con respecto a la influencia del dopaje en el sitio B con, por ejemplo, Mn, Fe, Cu, Cr y Ti en función de la temperatura, cómo un incremento en la T_C asociada [24,27,28]. Esto nos ha llevado a preguntarnos si realizando una sustitución con Fe, que es un elemento químico conocido por sus propiedades magnéticas interesantes, puede cambiar de alguna forma el efecto magnetocalórico y las propiedades magnéticas. En este trabajo nos enfocamos en estudiar la estructura, propiedades magnéticas y el efecto magnetocalórico de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Para profundizar este tema es necesario que abordemos los fundamentos teóricos que se muestran a continuación.

Fundamentos Teóricos

Esta tesis se basa principalmente en el estudio del efecto magnetocalórico de las nanoestructuras de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, así que necesitamos entender las bases de las propiedades magnéticas.

Propiedades Magnéticas

Las propiedades magnéticas de los materiales son consecuencia de los momentos magnéticos asociados con los electrones. Cada átomo de un cristal puede tener un momento magnético ($\vec{\mu}_a$) con dos contribuciones: una debida al movimiento de los electrones alrededor del núcleo, la cual origina un momento magnético orbital ($\vec{\mu}_L$), y la otra debida al espín de los electrones, que genera un momento magnético de espín ($\vec{\mu}_S$). Entonces, el momento magnético atómico es una cantidad vectorial, que resulta de la suma de todos los momentos magnéticos asociados a los electrones localizados que componen el átomo, es decir [1]:

$$\vec{\mu}_a = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S \quad (1.1)$$

donde $\vec{\mu L}$ es un vector normal al plano de la órbita y $\vec{\mu S}$ es antiparalelo al espín de los electrones. La suma total de los momentos magnéticos orbitales y de espín puede ser cero o distinta de cero. El primer resultado se obtiene cuando los momentos magnéticos de todos los electrones están orientados de tal manera que se anulan unos a otros, y el átomo en su conjunto no tiene momento magnético neto; esta condición lleva a una variedad magnética denominada diamagnetismo. El segundo resultado se debe a que la cancelación de momentos magnéticos es solo parcial, y el átomo tiene un momento magnético neto distinto de cero. Existe un grupo de variedades magnéticas que pueden presentar los materiales formados por átomos con momento magnético neto, que son: el paramagnetismo, el ferromagnetismo, el antiferromagnetismo y el ferrimagnetismo [1].

La sumatoria de los momentos magnéticos, orbital y de espín, en un determinado volumen definen la magnitud llamada magnetización \vec{M} , también conocida como imantación o imanación. Esta es el resultado de la aplicación de un campo magnético \vec{H} sobre un material y corresponde a la densidad de momentos magnéticos dipolares por unidad de volumen. La magnetización se produce cuando los dipolos magnéticos inducidos (o permanentes) de un material se encuentran orientados por su interacción con el campo magnético aplicado \vec{H} [1]. La magnetización viene dada por la siguiente expresión:

$$\vec{M} = \frac{\sum \vec{\mu L} + \sum \vec{\mu S}}{V} \quad (1.2)$$

Debido a la aplicación del campo magnético se genera una inducción magnética o flujo magnético \vec{B} , el cual viene dado (en el sistema cgs) por la siguiente relación:

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} \quad (1.3)$$

La magnetización \vec{M} se relaciona con el campo magnético \vec{H} de la siguiente manera:

$$\vec{M} = \chi \cdot \vec{H} \quad (1.4)$$

donde χ es la denominada susceptibilidad magnética, la cual indica la facilidad con que un material se magnetiza cuando se aplica un campo magnético [1]. χ está relacionada

con la permeabilidad magnética del material (μ) mediante la expresión $\chi = \frac{\mu}{\mu_0} - 1$, donde μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío.

Variedades Magnéticas

Según la respuesta de un material a la aplicación de campos magnéticos externos, el comportamiento magnético se puede clasificar en cinco variedades magnéticas básicas: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo y ferrimagnetismo.

1. Diamagnetismo atómico

En muchos materiales, los átomos que los forman no tienen momento magnético permanente, debido a que la configuración electrónica es de capa llena; lo que implica que, en ausencia de campo magnético externo, la magnetización resultante es cero. En estas circunstancias, cuando se aplica un campo magnético \vec{H} , los momentos magnéticos atómicos inducidos se oponen al campo magnético aplicado, generando una pequeña magnetización opuesta a \vec{H} , tal como se muestra en la Figura 1.1. Por lo tanto, la susceptibilidad diamagnética es pequeña ($\chi \sim 10^{-6}$ emu/g·Oe) y negativa. Además, cabe resaltar que el comportamiento diamagnético es independiente de la temperatura y es una propiedad de la materia, es decir, está presente en todos los materiales, pero con una contribución muy pequeña frente a la presencia de otros tipos de comportamiento magnético [1].

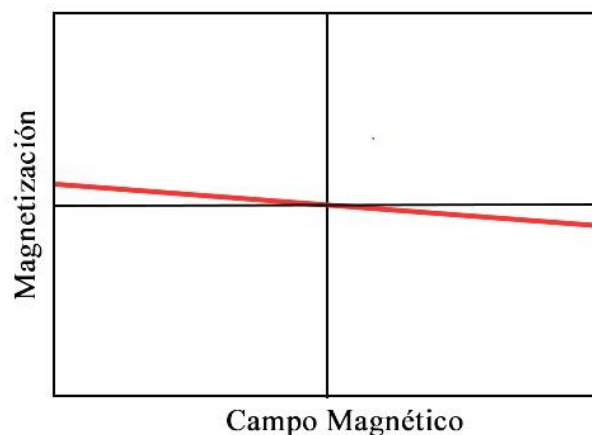


Figura 1.1. Curva de magnetización en función del campo magnético aplicado para materiales diamagnéticos.

Lo que ocurre con los materiales diamagnéticos puede ser explicado a partir de la ley de Lenz, ya que la inducción magnética generada en estos materiales se puede considerar como un fenómeno análogo al producido cuando cambia el flujo que atraviesa un circuito eléctrico, induciendo una corriente en un sentido tal que se opone al cambio de flujo [29].

2. Paramagnetismo atómico

En un material paramagnético, los átomos tienen momento magnético permanente, ya que poseen un número impar de electrones o tienen la capa electrónica incompleta, generando que los momentos magnéticos (orbital y de espín) de los electrones no se anulen entre sí [29]. En ausencia de un campo magnético aplicado, los momentos magnéticos atómicos apuntan al azar y se anulan entre sí, tal como se muestra en la Figura 1.2, de modo que la magnetización del material es cero.



Figura 1.2. Representación esquemática de la distribución de momentos magnéticos atómicos en un material paramagnético.

Cuando se aplica un campo magnético, cada momento atómico tiene la tendencia a girar hacia la dirección del campo. Si no actúa ninguna fuerza de oposición, la alineación completa de los momentos atómicos sería producida y el material en su conjunto podría adquirir una magnetización en la dirección del campo. Pero la agitación térmica de los átomos se opone a dicha tendencia y suele mantener, en gran medida, los momentos

atómicos orientados al azar. El resultado es solamente la alineación parcial en la dirección del campo magnético externo, y por lo tanto aparece una pequeña magnetización positiva como se muestra en la Figura 1.3.

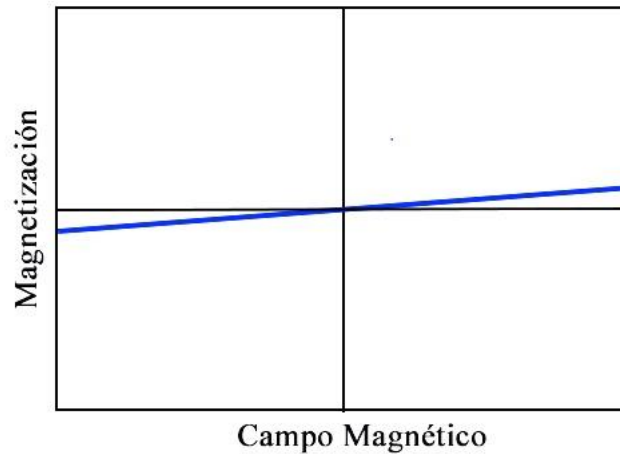


Figura 1.3. Curva de magnetización en función del campo magnético aplicado para materiales que presentan paramagnetismo atómico.

La susceptibilidad paramagnética mostrada en la Figura 1.4 es pequeña ($\chi \sim 10^{-4}$ emu/g·Oe) y positiva; y disminuye con el aumento de la temperatura, ya que se incrementa el efecto de desorden por la agitación térmica [1]. Si el campo aplicado es débil, no existen interacciones entre los átomos y el sistema se encuentra a altas temperaturas, la susceptibilidad vendrá dada por la ley de Curie:

$$\chi = \frac{C}{T} \tag{1.5}$$

donde $C = \frac{N\mu_{eff}^2}{3K}$ es la constante de Curie y T es la temperatura.

Las sustancias que obedecen la ley de Curie, ecuación (1.5), generalmente se llaman paramagnetos ideales. Estas sustancias están formadas por átomos con momentos magnéticos permanentes, los cuales no interactúan entre sí. En realidad son muy pocos los materiales paramagnéticos que obedecen la ley de Curie; en su mayoría estos

materiales están compuestos por átomos que tienen momentos magnéticos permanentes que interactúan entre sí, presentando susceptibilidades que se pueden ajustar a la ley de Curie-Weiss [30]:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (1.6)$$

donde C es la constante de Curie, T es la temperatura y θ es la temperatura paramagnética de Curie-Weiss, la cual depende de las interacciones magnéticas entre los momentos magnéticos atómicos. θ puede tener valores positivos o negativos, dependiendo del alineamiento de los momentos magnéticos en presencia de un campo magnético. Si $\theta > 0$ K los momentos magnéticos se ordenan paralelamente, mientras que si $\theta < 0$ K los momentos magnéticos se alinean antiparalelamente entre sí. Las curvas que representan las leyes de Curie y de Curie-Weiss se muestran en la Figura 1.4.

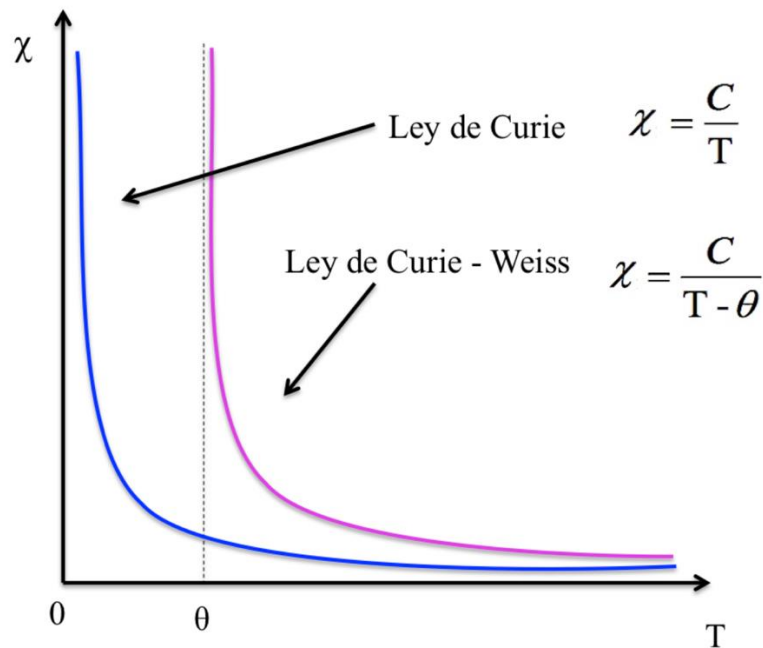


Figura 1.4. Curvas de susceptibilidad en función de la temperatura, de acuerdo a las leyes de Curie y de Curie-Weiss.

3. Ferromagnetismo

Un material ferromagnético posee una magnetización espontánea incluso en ausencia de campo magnético; esto se debe a las interacciones de intercambio de los átomos con momento magnético permanente, las cuales producen un ordenamiento magnético como se muestra en la Figura 1.5, donde todos los momentos magnéticos atómicos están orientados paralelamente en la misma dirección y sentido [29].



Figura 1.5. Representación esquemática del ordenamiento de los momentos magnéticos en un material ferromagnético.

Todos los materiales ferromagnéticos se convierten en paramagnéticos con interacciones, a temperaturas mayores que una temperatura de transición denominada temperatura de Curie (T_C), como se muestra en la Figura 1.6. En esta curva $\mathbf{M}(T)$ se observa que a temperaturas mayores que T_C la susceptibilidad sigue la ley de Curie-Weiss, con un valor de θ aproximadamente igual a la temperatura de Curie. El valor de θ es, por tanto, grande y positivo (más de 1000 K para el hierro).

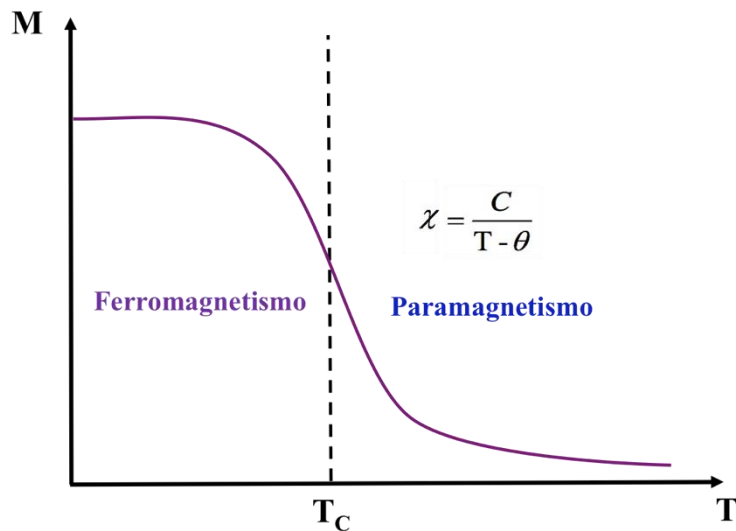


Figura 1.6. Curva de magnetización en función de la temperatura para un material que presenta comportamiento ferromagnético.

Los procesos de desmagnetización y magnetización de un ferromagneto se pueden entender a partir de la dinámica de los dominios magnéticos que forman el material. Los dominios magnéticos son pequeñas regiones del material donde todos los dipolos magnéticos se encuentran alineados en la misma dirección y sentido, tal como se representa esquemáticamente en la Figura 1.7 [1].

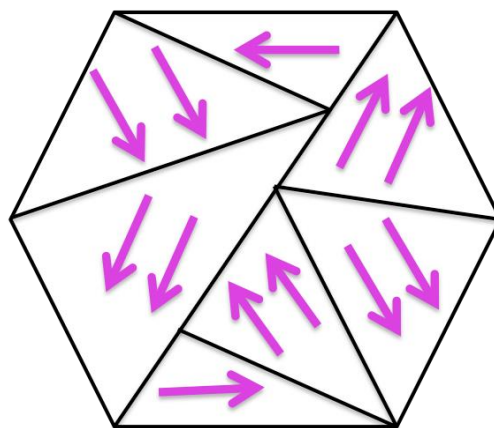


Figura 1.7. Representación esquemática de la estructura de dominios magnéticos de un material ferromagnético.

Los dominios magnéticos se encuentran separados por las paredes de dominio también llamadas paredes de Bloch, que son zonas estrechas de espesor δ , donde la dirección del momento magnético cambia continuamente de un dominio al siguiente como se muestra en la Figura 1.8.

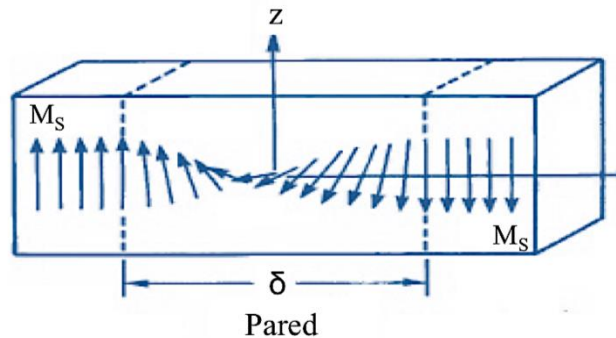


Figura 1.8. Representación esquemática de dos dominios magnéticos separados por una pared de Bloch.

En la Figura 1.9 se muestra la dependencia de la magnetización con el campo magnético aplicado para un material ferromagnético. Considerando que el material se encuentra desmagnetizado inicialmente, si se aplica un campo magnético al material, los dominios que están alineados con el campo comienzan a crecer a expensas de los dominios no alineados. El campo magnético aplicado proporciona la fuerza requerida para que las paredes de Bloch se desplacen y los dominios alineados con el campo crezcan. Mientras mayor sea el campo, los dominios crecen y aumenta la magnetización neta. El valor más alto de magnetización que puede haber se alcanza en la situación cuando los dominios están orientados paralelamente. A esta magnetización se le conoce como magnetización de saturación (M_S). Si el campo magnético se reduce, se observa un comportamiento irreversible, ya que la magnetización no sigue la curva inicial (denominada “curva virgen”). Cuando se remueve el campo magnético externo, muchos de los dominios permanecen orientados en la dirección en que se había aplicado el campo y se presenta en el material una magnetización residual conocida como magnetización remanente (M_R), la cual cuando tiene valores cercanos a M_S indica que el material se comporta como un imán permanente. Si luego se aplica un campo magnético en el sentido opuesto, los

dominios que crecen ahora son los que están alineados en dicho sentido, provocando una disminución de la magnetización del material. El campo magnético necesario para desmagnetizar el material es llamado campo coercitivo (H_c). Finalmente, un mayor incremento en la intensidad de este campo alinea los dominios hasta alcanzar nuevamente la saturación magnética, pero en sentido opuesto. Si el campo aplicado se alterna continuamente, se obtiene la curva completa que se muestra en la Figura 1.9, que es conocida como ciclo de histéresis [1].

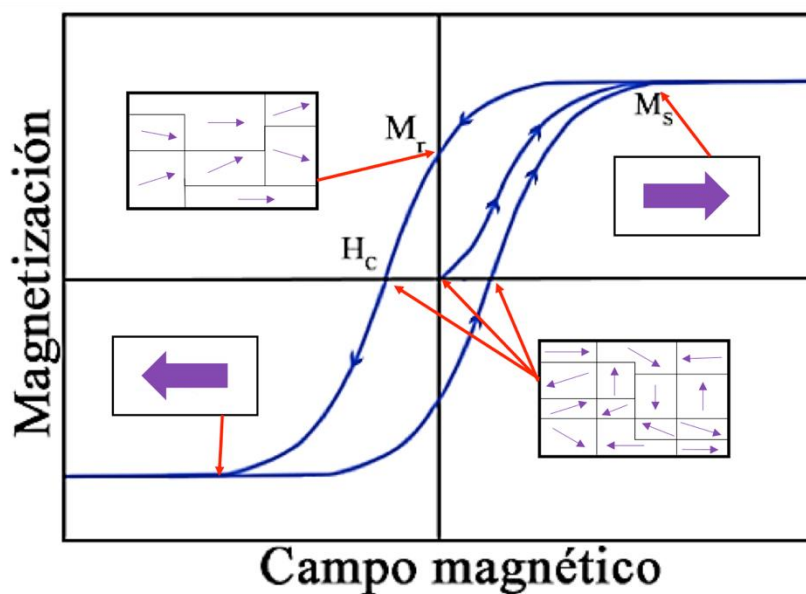


Figura 1.9. Curva de magnetización en función del campo magnético aplicado para materiales ferromagnéticos. Curva de Histéresis.

Arrot plot

Es un método usado para conocer el orden de la magnetización y corroborar la temperatura de transición asociada en materiales FM; se realiza a partir de las curvas de magnetización vs el campo magnético aplicado $M(H)$. Se grafica la magnetización al cuadrado en función del campo magnético dividido entre la magnetización, quedando como $M^2 vs H/M$. Este gráfico es comúnmente conocido como el gráfico de Arrot, siguiendo el criterio de Banerjee [31,32].

De las curvas obtenidas se toman las curvas cercanas a donde se cree que está la T_C , calculando la pendiente. Las curvas que muestran pendientes negativas, confirman una transición magnética de primer orden, mientras que, aquellas con pendientes positivas, corroboran una transición magnética de segundo orden. La Pendiente que intercepta en el origen o cercana a este, es la T_C .

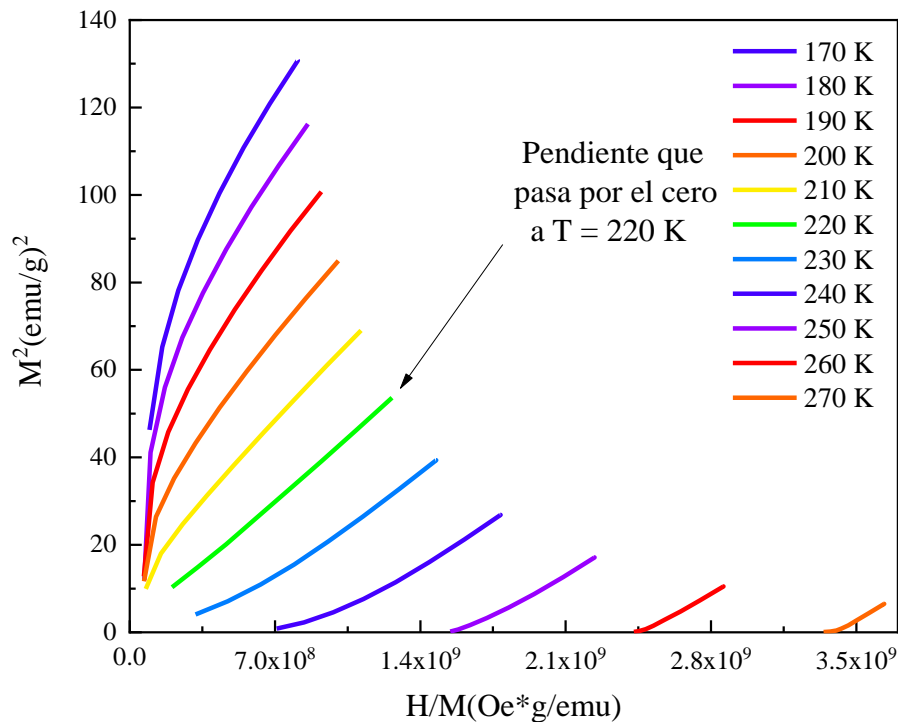


Figura 1.10. Esquema representativo de un gráfico Arrot.

4. Antiferromagnetismo

Este tipo de comportamiento magnético se presenta en ciertos materiales, a temperaturas inferiores a una temperatura de transición magnética llamada temperatura de Néel (T_N), donde los momentos magnéticos del material presentan un ordenamiento antiparalelo entre sí, mientras que para temperaturas mayores a esta temperatura crítica, la agitación térmica rompe con ese ordenamiento, originando un comportamiento paramagnético regido por la ley de Curie-Weiss, como se muestra en la Figura 1.11.

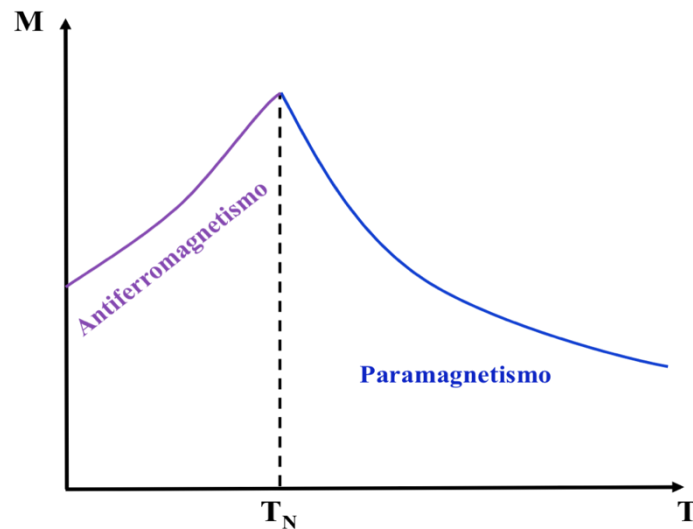


Figura 1.11. Curva de magnetización en función de la temperatura para un material que presenta comportamiento antiferromagnético.

En las sustancias antiferromagnéticas los momentos magnéticos se agrupan en dos subredes magnéticas, que se combinan intercaladamente, tal como se muestra en la Figura 1.12. Todos los dipolos magnéticos asociados a cada una de las subredes son paralelos entre sí, pero las subredes se encuentran acopladas antiparalelamente. Como las magnetizaciones de las dos subredes se compensan, la magnetización total es cero. Si se aplica un campo magnético externo se crea una descompensación de las dos subredes magnéticas, por lo tanto aparece una magnetización neta pequeña. La susceptibilidad magnética de un material antiferromagnético ideal varía con el campo de la misma manera que en un paramagneto; por consiguiente, la susceptibilidad es pequeña ($\chi \sim 10^{-4}$ emu/g Oe) y positiva.



Figura 1.12. Representación esquemática del ordenamiento de los momentos magnéticos en un material antiferromagnético.

Efecto Magnetocalórico (EMC)

La palabra "magnetocalórico" es una palabra que está conformada por dos partes, que describen una de las propiedades físicas más fundamentales de los materiales magnéticos, la primera se deriva del griego Magnes (lithos) (literalmente, piedra de Magnesia), es decir, magnesio (piedra) o "magnetita", y del latín "calor", que evolucionó al francés "calorique" el nombre del fluido invisible e indestructible que, según una teoría prevaleciente en 1700, se pensó que era responsable de prácticamente todo lo relacionado con el calor [33].

El **EMC** es el cambio de temperatura experimentado por ciertos materiales magnéticos al aplicarles un campo magnético externo. Este cambio en la temperatura se produce al alinearse los momentos magnéticos con el campo externo aplicado, porque, se absorbe o libera energía térmica, lo que produce enfriamiento o calentamiento adiabático respectivamente. Se puede cuantificar como el cambio isotérmico en la entropía magnética (ΔS), y el cambio en la temperatura adiabática (ΔT) cuando se aplica un campo magnético (ΔH). El valor de ΔT es medido directamente usando un termómetro, y ΔS se puede calcular a partir de las curvas de magnetización en función del campo (curvas $M(H)$)[2]. Es importante resaltar, que el cambio en la entropía ΔS está relacionado con materiales que tienen una transición de segundo orden. De acuerdo con la teoría de Landau, las transiciones de segundo orden ocurren, particularmente en el caso de materiales ferromagnéticos en la T_C .

Para un sólido comúnmente la entropía S se puede expresar en términos del campo magnético y temperatura a una presión constante y viene dada matemáticamente por [12,33]:

$$S(H, T) = S_m(H, T) + S_{red}(T) + S_e(T) \quad (1.7)$$

Donde S_{red} y S_e son las contribuciones de la red y electrones a la entropía resultante y sólo dependen de la temperatura, y S_m es la contribución magnética que depende del campo magnético y de la temperatura.

Enfocándonos en el cálculo ΔS de forma indirecta, la variación de la entropía isotérmica, es la diferencia entre las entropías final e inicial. Para calcular este cambio usaremos la identidad termodinámica de Maxwell, que relaciona la derivada de la entropía con respecto al campo magnético H , a temperatura constante, con la derivada de la magnetización M con respecto a la temperatura a H constante, como se muestra en la ecuación (1.8):

$$\left. \frac{\partial S}{\partial H} \right|_T = \left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_H \quad (1.8)$$

De esta forma conociendo cómo cambia la magnetización en función de la temperatura e integrando en el campo magnético, es posible calcular usando la ecuación (1.9) el cambio en la entropía máximo ΔS_M :

$$\Delta S_M = \int_{H_1}^{H_2} \left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_H dH \quad (1.9)$$

En la Figura 1.13 se muestra el EMC teórico de un material obtenido a partir del cálculo del ΔS de la ecuación (1.9). Para obtener un punto de ΔS de la curva de la Figura 1.13 se parte de dos curvas de magnetización en función del campo magnético ($M(H)$) medidas a dos temperaturas cercanas. De estas curvas se obtiene la derivada numérica y luego se integra en función de H , el resultado de la integral es el valor de ΔS .

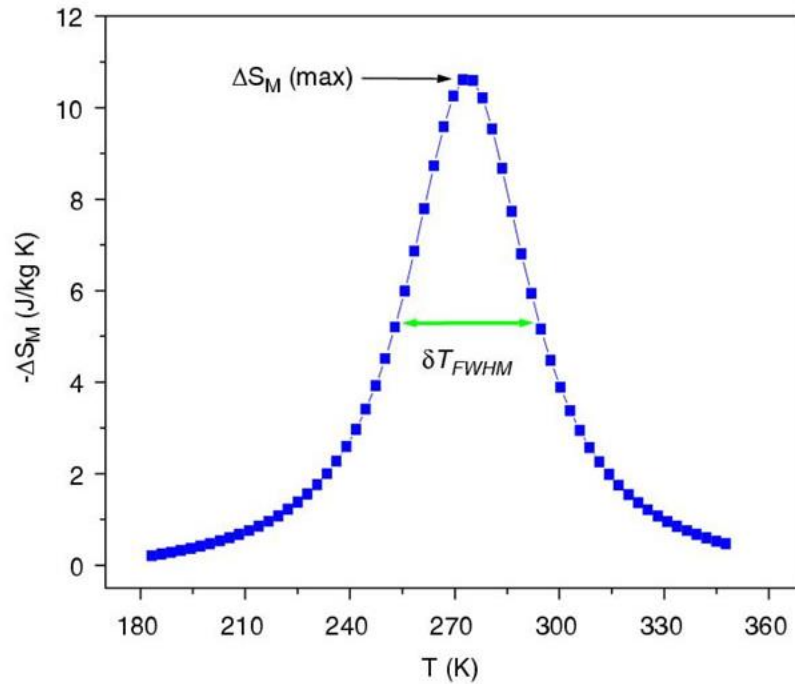


Figura 1.13. Dependencia de la variación máxima de entropía magnética como función de la temperatura para un cristal único de $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,05}\text{MnO}_3$, donde se muestra ΔS_M y el ancho de la curva $\delta FWHM$, la imagen se obtuvo de [34].

Los valores de ΔS son diferentes para cada material y en el estudio del EMC se observan, además de estos valores, que el sistema cumpla con una serie de características que se detallan a continuación [35]:

Temperatura de Curie (T_C): El EMC alcanza su valor máximo cuando $\frac{\partial M}{\partial T}$ se maximiza, lo que ocurre en la T_C . Esto da lugar a un máximo en el $-\Delta S_M$ como se observa en la Figura 1.13. En el caso de interés de conseguir refrigeración magnética a temperatura ambiente, la T_C debe tener valores entre 280 K y 320 K.

Cambio máximo de entropía magnética (ΔS_M) del EMC: Este es el criterio más importante, y es el que mejor define qué tan interesante es un material para su aplicación. Mientras mayor sea el valor que alcance ΔS_M , más interesante resulta el estudio del material para aplicaciones basadas en el EMC.

Rango de temperatura del EMC: La curva de la Figura 1.13 del cambio de entropía magnética (ΔS_M) en función de la temperatura presenta una forma tipo campana, mientras más ancha es esta curva, el EMC aumenta o disminuye lentamente con la temperatura, y por lo tanto permite un rango de temperatura de operación mayor. El ancho de la curva $\delta FWHM$ se define como el ancho de temperatura a altura media en el cual, el ΔS alcanza la mitad de su valor máximo.

Histéresis: Para evitar que la histéresis genere pérdidas de energía innecesarias durante el ciclo, es necesario minimizar el campo coercitivo que aparece en estos materiales, utilizando materiales que no presenten histéresis térmica. Los valores del campo coercitivo deben tender a cero. Esto se debe a la búsqueda de aplicación de estos materiales en ciclos termodinámicos, en los que es importante que el EMC sea reversible. Los materiales que presentan una transición PM-FM pueden presentar histéresis magnéticas (principalmente cuando la transición es de primer orden).

Otra magnitud relevante para evaluar el rendimiento de un material con EMC, es la cantidad de calor que puede transferirse entre sus reservorios fríos y calientes, lo que se denomina capacidad refrigerante, RC o poder de refrigeración relativo (por sus siglas en inglés **RCP**) según otros autores:

$$RC(H) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta S(T, H) dT \quad (1.10)$$

donde T_1 y T_2 son las temperaturas correspondientes al ancho completo de la mitad del máximo (por sus siglas en inglés **FWHM**) del pico de la curva $\Delta S(T, H)$, como se muestra en la Figura 1.13. Dependiendo del procedimiento utilizado para calcular la integral, aparecen diferentes definiciones de RC: RC_{FWHM} la cual aproxima la integral por el producto del cambio de entropía, δT_{FWHM} que es el ancho completo a la mitad del máximo de temperatura del pico y RC_{Area} que corresponde al cálculo del área bajo la curva de ΔS_M , usando las temperaturas de FWHM como límites de integración [9]. Si se desea obtener un valor medio se puede calcular el RCP, que considera el ΔS_M y el δT_{FWHM} :

$$RCP = |\Delta S_{Max} \times \delta T_{FWHM}| \quad (1.11)$$

Materiales estudiados para EMC

Existe una gran cantidad de materiales que cumplen estas condiciones. Algunos de los casos estudiados de interés, son:

Muestra	H (T)	ΔS_{Max} (J/Kg/K)	T _c (K)	Referencia
Gd (bulk)	5	9,4	293	[2]
La _{0,6} Sr _{0,4} CoO ₃	5	2,1	230	[18]
La(Fe _{0,89} Si _{0,11}) ₁₃ H _{1,3}	2	24	291	[36]
LaFe _{11,06} Co _{0,86} Si _{1,08}	1	6,1	276	[37]
La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃	7	7,9	305	[38]

Tabla 1.1. Parámetros de EMC, ΔS_{Max} , T_c, a un campo magnético aplicado H, reportados en la bibliografía.

Propiedades Magnéticas y EMC de Sistemas Nanoparticulados

Para entender los sistemas nanoparticulados primero hay que definir los materiales masivos/bulk. Son aquellos que tienen dimensiones macroscópicas, pueden ser observados a simple vista y tienen una extensión considerable en las tres dimensiones (longitud, anchura y altura). Las propiedades físicas y químicas de estos no varían según su tamaño, es decir, un grano de material de 1 mm tendrá las mismas propiedades que las de un grano de material de una micra. A diferencia de estos, **los sistemas formados de nanopartículas**, con tamaños del orden de los nanómetros, exhiben cambios en las propiedades físicas y químicas producidas por la disminución del tamaño de los materiales, en al menos una dimensión hasta la nanoescala. Estos cambios se deben principalmente al confinamiento cuántico de los electrones y a los efectos de superficie de las nanopartículas, los cuales están relacionados con la ruptura de la simetría de la estructura cristalina en el borde de cada partícula [39]. Un ejemplo de estos cambios, es que los materiales que en *bulk* presentan un comportamiento ferromagnético, cuando tienen un tamaño nanométrico pueden presentar un nuevo comportamiento magnético, conocido como superparamagnetismo, el cual es un comportamiento característico de los sistemas de nanopartículas magnéticas.

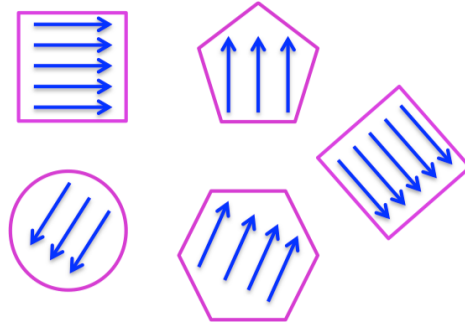


Figura 1.14. Representación esquemática de partículas con estructura de monodominio magnético.

Además, debido al tamaño reducido de las nanopartículas magnéticas, la formación de una estructura de dominios magnéticos separados por paredes de Bloch es energéticamente desfavorable, y por tanto, las partículas en la naturaleza se encuentran como monodominios magnéticos, tal como se ilustra en la Figura 1.14[40]. Los monodominios se presentan sólo cuando las partículas tienen tamaños inferiores a un determinado tamaño considerado como crítico, el cual depende del material. En la Tabla 1.2 se listan los tamaños críticos reportados en la literatura, para algunos metales de transición y algunos óxidos metálicos, como la cobaltita de lantano (LaCoO_4), la ferrita de lantano (LaFeO_4) y la ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), los tamaños de nanopartículas deben ser inferior a 30 nm, 70 nm y 60 nm, respectivamente, para contener un solo dominio magnético.

Estos cambios en las propiedades de los materiales a nanoescala pueden variar, también el rango de temperaturas en el que se produce el EMC, así como, incrementar el cambio en la entropía.

Material	Tamaño crítico (nm)	Referencia
LaCoO_3	30	[41]
LaFeO_3	40-70	[42,43]
CoFe_2O_4	60	[44]

Tabla 1.2. Tamaño crítico para la observación de monodominios magnético de algunos metales de transición y algunos óxidos metálicos.

Las nanopartículas magnéticas presentan comportamientos distintos en función de su tamaño, comparado con un tamaño crítico:

Multidominio: Para tamaños mayores (Tamaño > Tamaño crítico), la partícula contiene múltiples dominios magnéticos.

Monodominio: Para tamaños menores (Tamaño < Tamaño crítico), la partícula tiene un único dominio magnético, actuando como un "supermomento" magnético μ_p representado como un vector:

$$\mu_p = N \mu_a = N \quad (1.12)$$

En ausencia de un campo magnético externo, como se muestra en la Figura 1.15, el momento magnético de una partícula monodominio, tiene dos orientaciones preferenciales alineadas con el eje de fácil magnetización, debido a la anisotropía magnética uniaxial. La energía de anisotropía magnética se expresa como:

$$E_A = K_e V \sin^2 \theta \quad (1.13)$$

donde K_e es la constante de anisotropía, V es el volumen de la partícula, y θ es el ángulo del momento magnético respecto al eje de anisotropía.

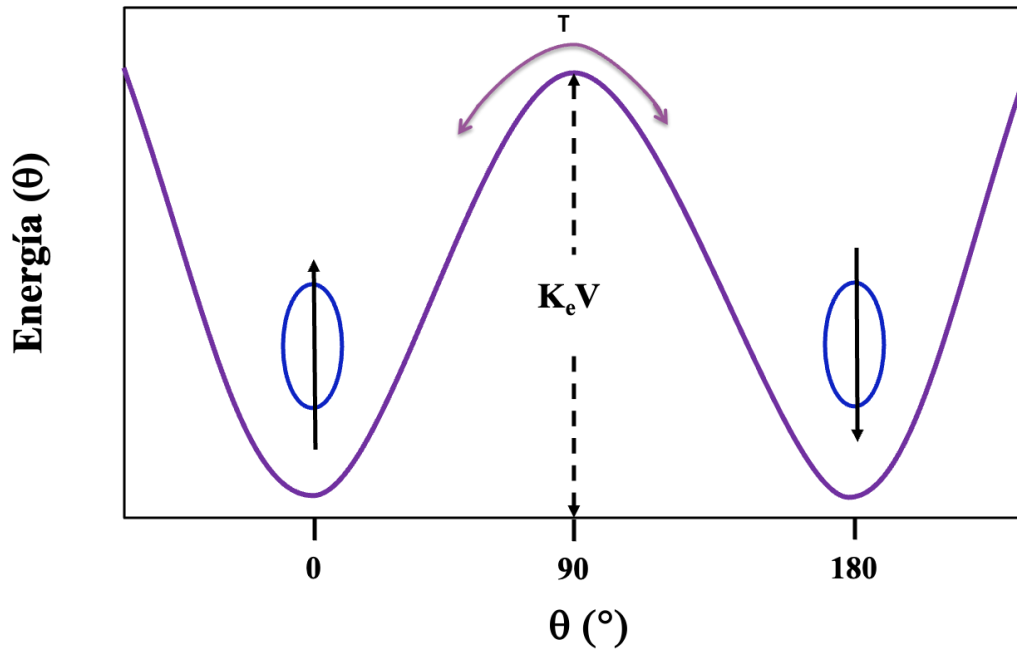


Figura 1.15. Dependencia angular de la energía de anisotropía de una nanopartícula magnética cuando $H = 0$ Oe

En nanopartículas suficientemente pequeñas, la energía térmica $K_B T$ puede superar la barrera de energía $K_e V$, causando fluctuaciones aleatorias en la dirección del momento magnético. Los principales mecanismos de relajación son:

- Relajación de Brown (τ_B): Rotación de la partícula en un medio líquido.
- Relajación de Néel (τ_N): Rotación del momento magnético dentro de la partícula, siempre presente, especialmente en medios sólidos.

El tiempo de relajación de Néel τ_N se describe por:

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{K_e V}{K_B T}\right) \quad (1.14)$$

donde τ_0 es un factor del orden de 10^{-9} a 10^{-10} segundos.

La relajación temporal del sistema de partículas monodominio puede describirse como:

$$M(t) = M_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (1.15)$$

donde τ es el tiempo característico de relajación, dado por:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_B} \quad (1.16)$$

Efecto del Campo Magnético

Bajo un campo magnético H , la energía de una partícula monodominio es:

$$E = K_e V \sin^2 \theta - \mu_p H \cos(\theta_H - \theta) \quad (1.17)$$

donde θ es el ángulo entre el momento magnético de la partícula (μ_p) y el eje de fácil magnetización, θ_H es el ángulo entre el campo magnético (H) y el eje fácil de magnetización.

Si se aplica un campo magnético externo como se muestra en la Figura 1.16, la barrera de energía se modifica, donde uno de los estados de equilibrio (mínimos de energía) es más probable. Esto altera la barrera de energía y modifica los tiempos de relajación.

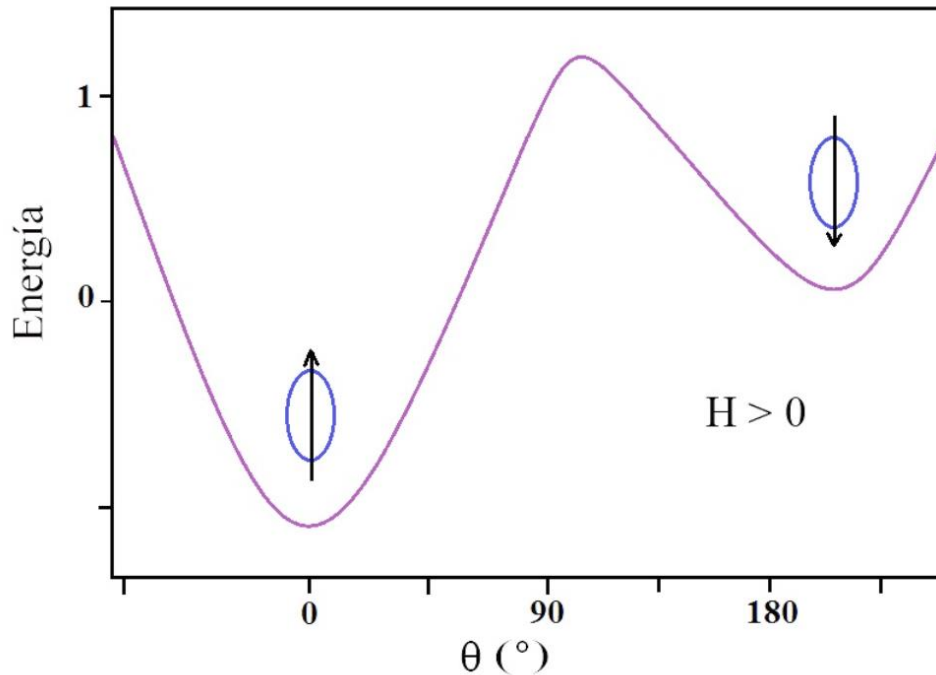


Figura 1.16. Dependencia angular de la energía de anisotropía de una nanopartícula magnética cuando $H \neq 0$ Oe.

Temperatura de Bloqueo

En los sistemas de nanopartículas magnéticas, el comportamiento magnético observado, depende fuertemente del valor característico del tiempo de medición τ_m , de la técnica experimental empleada con respecto al tiempo de relajación intrínseco τ . Esta ventana de tiempo varía desde valores muy grandes, como en las medidas con magnetometría VSM o SQUID, (típicamente 100 s), hasta otros muy pequeños, como en la espectroscopía Mössbauer ($\sim 10^{-8}$ s). Si $\tau_m > \tau$ la relajación ocurre más rápido, que el promedio temporal de la orientación de la magnetización observado en esa ventana temporal, permitiéndole al sistema que alcance el equilibrio termodinámico. Si esto se produce, se considera que las nanopartículas están en el régimen superparamagnético. Por otra parte, si $\tau > \tau_m$ la relajación del sistema se lleva a cabo muy lentamente, observándose propiedades cuasiestáticas, como en los sistemas magnéticos ordenados. Si esto último ocurre, las nanopartículas están en el llamado régimen bloqueado.

La temperatura que divide ambos regímenes, es llamada temperatura de bloqueo (T_B), y se define como aquella en la que $\tau_m = \tau$. La temperatura de bloqueo está asociada con la

barrera de energía de anisotropía, y por esta razón, se incrementa con el aumento de **tamaño de la partícula** [49]. Para mediciones con magnetometría SQUID o VSM ($\tau_m = \tau = 100$ s), la temperatura de bloqueo se puede estimar a partir de la expresión:

$$T_B = \frac{K_e V}{25K_B} \quad (1.18)$$

A partir de mediciones de magnetización, en función de la temperatura (M vs T), en una muestra de nanopartículas magnéticas con estructura de monodominio, se puede interpretar el comportamiento del sistema en su paso del régimen bloqueado al superparamagnético, así como también la temperatura a la cual ocurre el cambio de régimen (temperatura de bloqueo). Normalmente se realizan tres tipos de mediciones de M vs T, que se les suele llamar magnetización ZFCW (Zero Field Cooled Warming), FCW (Field Cooled Warming) y FCC (Field Cooled Cooling).

Mediciones de magnetización ZFCW, FCW y FCC

Las magnetizaciones ZFCW y FCC son obtenidas midiendo mientras se calienta la muestra desde bajas temperaturas, bajo la aplicación de un campo magnético aplicado H, después de haberla enfriado en ausencia del campo magnético externo (ZFCW) y en presencia de H (FCC). En la Figura 1.16 se representan gráficamente los protocolos seguidos para realizar las medidas de magnetización ZFCW, FCW y FCC.

Para realizar la medida de magnetización ZFCW, previamente se enfría la muestra desde temperatura ambiente hasta la mínima temperatura de trabajo (dependiendo del magnetómetro) y no se aplica un campo magnético (tramo 1 de la Figura 1.16). Luego se aplica un campo magnético pequeño del orden del campo coercitivo (1000 Oe, en el protocolo de la Figura 1.17) y se comienza a registrar la evolución de la magnetización a medida que se calienta la muestra hasta altas temperaturas (normalmente 400 K), tal como se muestra en el tramo 2 de la Figura 1.16. Una vez medida la magnetización ZFCW, la muestra es enfriada nuevamente hasta la temperatura mínima de trabajo (tramo 3), con la aplicación de un campo magnético externo (habitualmente este campo es el mismo que se usó para medir la magnetización ZFCW), a este tramo se le llama magnetización FCC.

Posteriormente, se registra la magnetización mientras se calienta hasta la máxima temperatura de medición, en presencia del mismo campo aplicado previamente (tramo 4). Las medidas de esta última fase del protocolo de medición corresponden a la magnetización FCW.

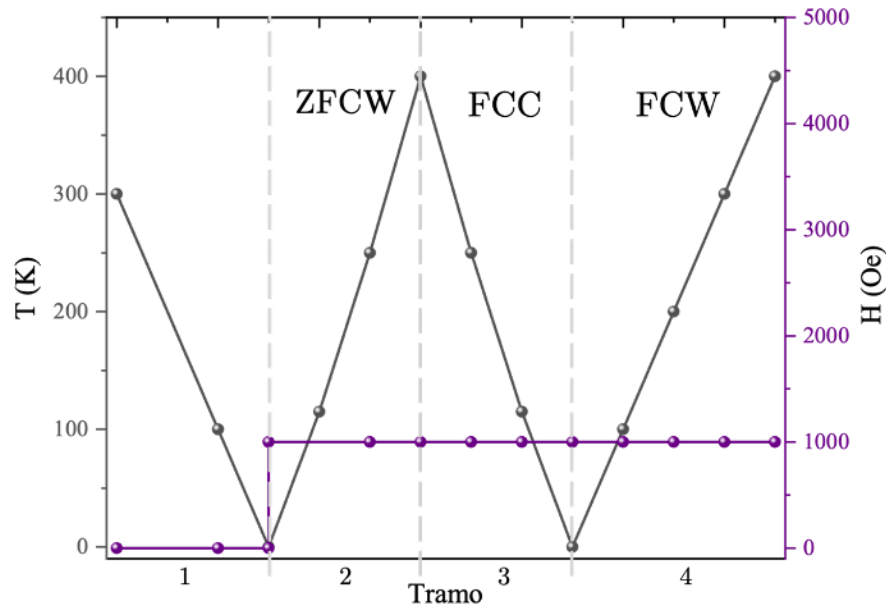


Figura 1.17. Protocolos de medición de la magnetización ZFCW, FCW y FCC.

En la Figura 1.18 se muestran las curvas de magnetización ZFCW, FCW y FCC, para una muestra formada por nanopartículas con una distribución de tamaño y forma.

En la práctica, los sistemas reales de nanopartículas presentan una distribución de tamaños, formas y anisotropía magnética, que se traduce en una distribución de barreras de energía. Como la temperatura de bloqueo es directamente proporcional al volumen de las nanopartículas (ecuación (1.18)), en un material formado por partículas de diferentes tamaños, las de tamaños más grandes, van a pasar al régimen bloqueado a temperaturas más elevadas. Dicho de otra manera, si se va aumentando la temperatura en el material, éste se va convirtiendo al régimen bloqueado de manera gradual, pues, la energía térmica desbloquea primero los momentos magnéticos de las nanopartículas más pequeñas, y luego, los momentos de las partículas de mayor tamaño. Así, en un conjunto de partículas

con una distribución de tamaños, debe existir una distribución de temperaturas de bloqueo, y por ende, una distribución de tiempos de relajación [1].

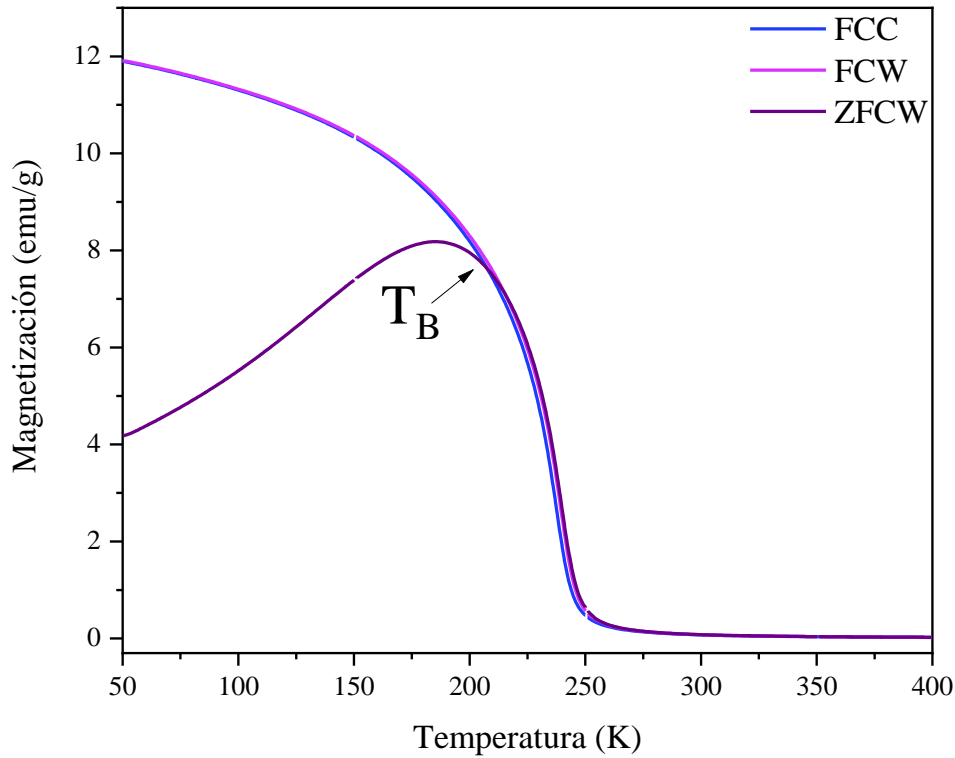


Figura 1.18. Representación de las curvas de magnetización ZFCW, FCW y FC para un sistema de nanopartículas con una distribución de tamaños.

La función de distribución de tamaños se puede modelar mediante una función log-normal, influenciando la curva de magnetización $M(H, T)$:

$$M(H, T) = \int_0^{\infty} \mu_p L\left(\frac{\mu_p H}{k_B T}\right) f(\mu_p) d\mu_p \quad (1.19)$$

donde $f(\mu_p)$ describe la distribución de momentos magnéticos de las partículas.

EMC de Sistemas Nanoparticulados

El tamaño de partícula reducido de las nanopartículas magnéticas, puede no ayudar generalmente en obtener un gran valor de EMC, pero, podría extender ΔS_M sobre un rango de temperatura más amplio, lo que a veces podría aumentar el RC. Sin embargo, para el caso de las nanopartículas superparamagnéticas, el efecto del tamaño de partícula en el EMC es razonablemente evidente. Por ejemplo, las nanopartículas superparamagnéticas de $GdNi_5$ muestran un ΔS_M más grande que el de las nanocápsulas $GdNi_5/Gd_2O_3$ (con un diámetro 4 veces mayor), a pesar de que ambas se fabricaron en el mismo proceso, utilizando la técnica de descarga de arco. Esto se atribuye, a que las nanopartículas superparamagnéticas tienen una barrera de energía de anisotropía magnética más pequeña, debido a su tamaño de partícula más pequeño que las nanocápsulas, lo que podría impedir la inversión del vector del momento magnético, de las nanopartículas durante la variación del campo [45].

Das et al. reporta la transformación del comportamiento antiferromagnético (en el material bulk de $La_{0.48}Ca_{0.52}MnO_3$) a ferromagnético, mediante la reducción de la dimensión del tamaño de partícula a la escala de nanómetros. Las nanopartículas de $La_{0.48}Ca_{0.52}MnO_3$, sintetizadas por el método convencional de sol-gel, muestran que su EMC y RCP, aumentan sistemáticamente con tamaños de partícula más pequeños. Los autores también informaron que el RCP de una muestra de tamaño de partícula de 45 nm, es aproximadamente un 400% más grande que el de la contraparte en bulk [46]. En otro estudio reciente sobre el EMC de nanopartículas de $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ preparadas por técnica de molienda reactiva, Tang et al. muestran que tamaños de grano más grandes, podrían disminuir la T_C y aumentar el ΔS_M . Los autores informan que el debilitamiento de la interacción de intercambio en las superficies de las partículas más pequeñas, resultó en la disminución de la M_S [47].

Por otro lado la nanoestructuración también puede causar una disminución en el EMC, en particular para materiales que presentan una transición de fase de primer orden cuando están en bulk y un cambio a una fase de segundo orden cuando están en tamaños nanométricos, según lo reportado por Hueso et al. El cual reporta que el EMC se reduce de manera casi lineal, a medida que aumenta la relación superficie/volumen de las partículas [48]. Un ejemplo claro lo muestran Andrade et al. quienes publicaron un artículo detallado del EMC de nanotubos y nanopartículas de $Sm_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ preparados

por una técnica modificada de sol-gel, en el cual las muestras nanoestructuradas mostraron curvas $\Delta S_M(T)$ más amplias en comparación con la contraparte en bulk, debido a la extensión de rango del ancho de temperatura. Sin embargo, sus valores de ΔS_M se compensaron por la supresión de la transición de fase de primer orden a causa de la nanoestructuración. Los autores informaron que la muestra de nanotubos (constituida por nanopartículas más pequeñas: 25 nm), exhibe un perfil de $\Delta S_M(T)$ en forma de M indeseado, resultante de un comportamiento superparamagnético ascendente, lo que indica un umbral de nanoestructuración por debajo del cual la ventaja de hacer la transición más amplia ya no es válida [49].

Las nanoestructuras como los nanohilos han demostrado cambios significativos en sus propiedades magnéticas, a causa de las anisotropías de forma presentes en estas estructuras. Franco et al. muestran para un sistema de objetos magnéticos orientados uniaxialmente es posible controlar si el EMC es directo o inverso mediante la aplicación de distintos campos magnéticos [50]. Estos nanohilos suelen fabricarse mediante técnicas como electrospinning o electrodeposition, seguidas de tratamientos térmicos post-crecimiento para mejorar sus propiedades magnéticas.

Estructura Cristalina del $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

El compuesto $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ cristaliza en una estructura tipo perovskita ABO_3 . Las perovskitas fueron descubiertas por Gustav Rose en 1839 y deben su nombre al mineralogista Lev Perovsky. Su descubrimiento y posterior investigación acerca de este material, ha llevado a que tengan un amplio número de aplicaciones desde la catálisis hasta la conducción iónica, ya que es fácil alterar su estructura [51].

La estructura ideal de tipo perovskita es cúbica con el grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. En la fórmula unitaria de los óxidos de tipo perovskita ABO_3 , donde A es el catión más grande (1,10 - 1,80 Å), este sitio es ocupado por iones alcalinos o por tierras raras (Sr, La, etc.), y el sitio B es el catión más pequeño (0,62 - 1,00 Å) generalmente es ocupado por iones de metales de transición (Fe, Co, Mn, etc.). En esta estructura, el catión B está coordinado de forma octaédrica, es decir, está rodeado por 8 aniones de oxígeno y el catión A está coordinado de forma dodecaédrica con los aniones de oxígeno. La Figura 1.18 muestra

los octaedros de esquina compartida que forman el esqueleto de la estructura, en la cual la posición central está ocupada por el catión A. La estructura de perovskita es, por lo tanto, una superestructura con un marco de tipo ReO_3 , construido mediante la incorporación de cationes A en los octaedros BO_6 . La importancia y el papel del marco de tipo ReO_3 como estructura anfitriona para derivar numerosas estructuras de óxidos metálicos han sido enfatizados por Raveau [3].

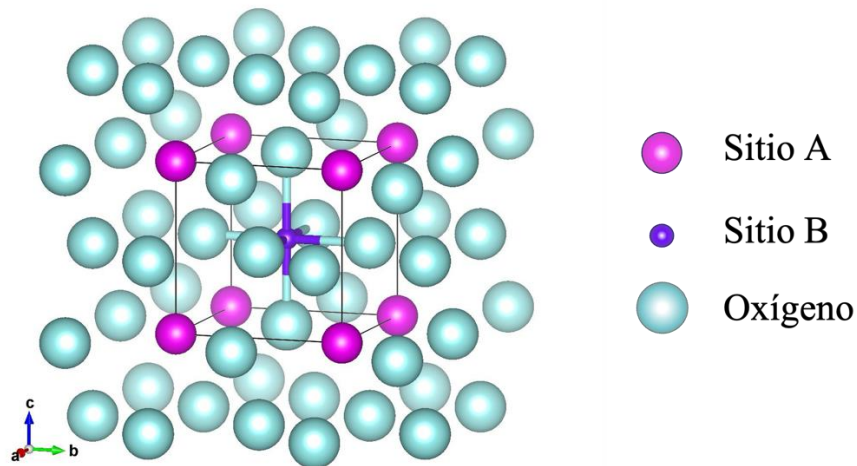


Figura 1.19. Estructura cristalina de una perovskita cúbica Pm-3m.

Se conocen desviaciones de la estructura ideal con simetrías ortorrómbica, romboédrica, tetragonal, monoclinica y triclínica. Estas desviaciones de la estructura cúbica de perovskita pueden proceder de una simple distorsión de la celda unidad cúbica, o de un agrandamiento de la celda unidad cúbica, o de una combinación de ambos. Estas desviaciones se pueden deber principalmente a 3 características.

La primera es el **cambio del factor de tolerancia (t)**: En la estructura ideal, donde los átomos están en contacto, la distancia B-O es igual a $a/2$ (siendo a el parámetro de la celda unidad cúbica), mientras que la distancia A-O es $(a/\sqrt{2})$, y la relación entre los radios iónicos se mantiene: $r_A + r_O = \sqrt{2} (r_B + r_O)$. A partir de la situación ideal y como medida de una posible desviación de la misma, Goldschmidt introdujo un factor de tolerancia (t), definido por la ecuación (1.20):

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2} (r_B + r_O)} \quad (1.20)$$

que se aplica a temperatura ambiente a los radios iónicos empíricos. Aunque para una perovskita cúbica ideal t es igual a uno, esta estructura también se encuentra para valores de t más bajos ($0,75 < t < 1,0$). Si t es menor que 0,9 pero mayor que 0,75, se produce una distorsión ortorrómbica, debido al abultamiento cooperativo de los octaedros compartidos en las esquinas. Por otro lado, cuando t está entre 0,9 y 1, puede haber una pequeña deformación de la simetría cúbica a romboédrica. El factor de tolerancia de Goldschmidt, proporciona una estimación de la formación de la estructura cúbica, aunque en la práctica, pueden existir interacciones adicionales que causen desviaciones de este empaquetamiento ideal, permitiendo la formación de una estructura cúbica, incluso cuando t es ligeramente mayor que 1.

La segunda característica es el **desplazamiento de iones**: La estructura simple de perovskita puede ser modificada adecuadamente incorporando dos tipos de iones B, con tamaños y cargas diferentes adecuadas. Las sustituciones más frecuentes son las proporciones estequiométricas de los dos iones en el sitio B, para las cuales la fórmula general de la perovskita es $A_2BB'O_6$ (o $AB_{0,5}B'_{0,5}O_3$). La celda unidad resultante puede ser vista como duplicada a lo largo de los tres ejes con respecto a la celda primitiva de ABO_3 . Si la carga de B y B' es diferente, en la estructura ordenada los oxígenos se desplazan ligeramente hacia el catión más cargado, aunque se preserva la simetría octaédrica de los cationes B y B'.

La tercera característica es la **distorsión del octaedro**: En la estructura simple de perovskita debe cumplirse la electroneutralidad, es decir, que la suma de las cargas de A y B sea igual a la carga total de los aniones de oxígeno. Esto se logra mediante una distribución de carga apropiada de la forma $A^{1+}B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$ o $A^{3+}B^{3+}O_3$. Además de esto, se permite la sustitución parcial de iones A y B, lo que da como resultado una gran cantidad de compuestos, mientras se mantiene la estructura de perovskita. Sin embargo, las deficiencias de cationes en los sitios A o B o de aniones de oxígeno son frecuentes, lo que resulta en perovskitas defectuosas [51].

Las vacantes de oxígeno son más comunes que las vacantes catiónicas, mientras que, el exceso de oxígeno en las perovskitas no es tan común como la estequiometría deficiente en aniones, probablemente porque la introducción de oxígeno intersticial en la estructura de perovskita es termodinámicamente desfavorable. Muchas perovskitas deficientes en oxígeno, pueden describirse sobre la base de superestructuras complejas relacionadas con perovskitas de fórmula general $A_nB_nO_{3n-1}$, en las que la disposición depende del tamaño, configuraciones electrónicas y números de coordinación de los cationes A y B. Aunque la mayoría de los cationes 3d son los que han llevado a la formación de estas fases $A_nB_nO_{3n-1}$.

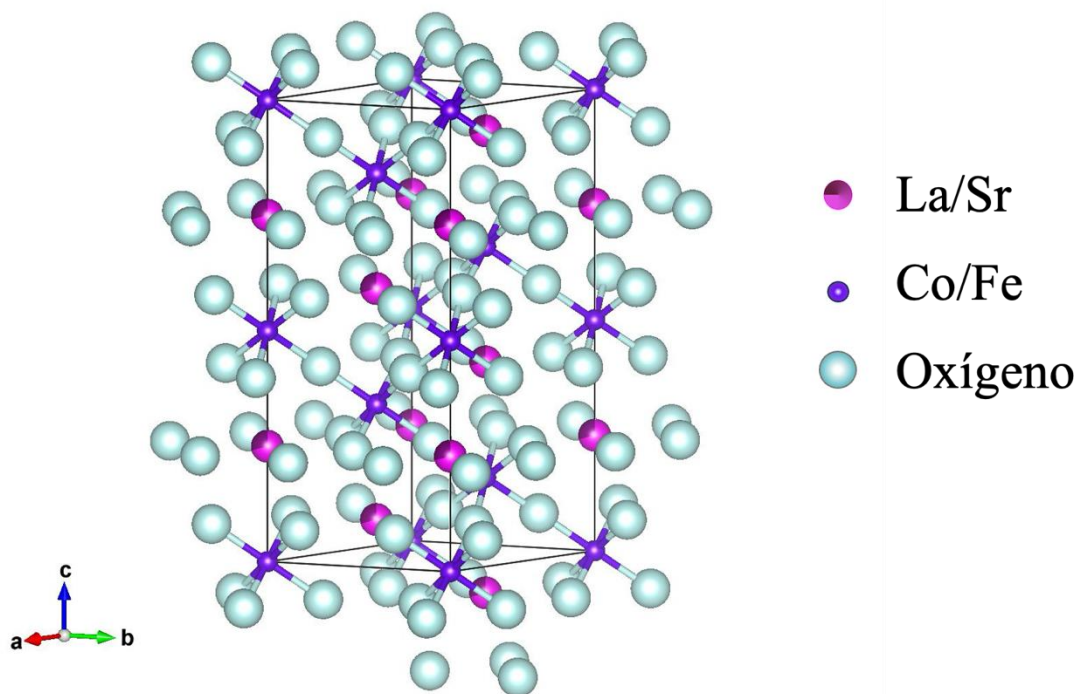


Figura 1.20. Estructura cristalina de la perovskita R-3c $La_{0,7}Sr_{0,3}CoO_3$.

En la Figura 1.20 se muestra una perovskita $La_{0,7}Sr_{0,3}CoO_3$, que es una perovskita similar a la que se va a estudiar a lo largo de este trabajo con una estructura tipo ABO_3 ; pero, en el sitio A hay dos tipos de cationes (La, Sr) y en el sitio B un solo tipo de catión (Co). Este tipo de estructura ha sido estudiada y presenta una deficiencia de oxígenos por la diferencia de tamaño de sus radios atómicos, así como también, de la distancia entre los distintos iones A y B. Xie et al. estudian la sustitución de Sr en la perovskita $LaCoO_3$, y mencionan que el dopaje de portadores a través de la sustitución de Sr en el sitio A (La)

da lugar a propiedades interesantes, como altas conductividades y un cambio en el comportamiento magnético. En la Figura 1.21, se muestra el diagrama de fases de las propiedades magnéticas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, observándose que a medida en que aumenta el dopaje de Sr, el estado fundamental no magnético de LaCoO_3 se suprime y se observa un comportamiento ferromagnético. Este cambio en el comportamiento magnético está relacionado con la estructura cristalina y la distribución de los iones en la red de perovskita [52].

Magnetismo de las perovskitas

En la estructura cúbica ideal de perovskita, cada oxígeno es compartido por dos iones B^{3+} , formando un ángulo B-O-B de 180° . Esta configuración es favorable para interacciones de superintercambio entre los cationes B^{3+} magnéticos. Este intercambio generalmente resulta en un acoplamiento antiparalelo de los momentos magnéticos más cercanos. Cuando los iones B^{3+} están en dos subredes ($\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$), son posibles otras disposiciones de espín. Si B' es un ion diamagnético, los iones B^{3+} se alinean antiferromagnéticamente, y el mecanismo de intercambio más importante se cree, es una interacción de superintercambio a mayor distancia a través de dos oxígenos del tipo B-O-B'-O-B. La separación B-B ahora es considerablemente mayor que la separación de 0,4 nm encontrada en la perovskita ideal. Las perovskitas LnFeO_3 (Ln = lantánido) son las que han atraído una mayor atención, motivada a sus posibles aplicaciones como materiales magnéticos tecnológicos. Estos compuestos muestran un débil momento magnético espontáneo, que se atribuye a un ligero sesgo de los momentos de hierro, que de lo contrario, están alineados antiferromagnéticamente. Los momentos de hierro se alinean de tal manera que la dirección de la magnetización fácil está a lo largo del eje a o c de la celda ortorrómbica. El débil momento ferromagnético de 0,03-0,07 $\mu\text{B/mol}$ llevó a que los materiales fueran considerados para dispositivos de memoria. Del mismo modo, LnMnO_3 muestra propiedades magnéticas muy interesantes. Estas manganitas que contienen principalmente iones Mn^{3+} o Mn^{4+} muestran un comportamiento antiferromagnético. Sin embargo, se observa un comportamiento ferromagnético en el rango del 25 al 35% de Mn^{4+} . Se encontró una interacción magnética débil entre los iones Mn^{3+} , junto con una interacción negativa entre los iones Mn^{4+} y una fuerte interacción positiva entre Mn^{3+} y Mn^{4+} [53]. Se encontró un comportamiento similar para la

combinación de Co^{3+} y Co^{4+} , pero se descubrió que los compuestos de Cr y Fe eran antiferromagnéticos.

Magnetismo en $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$ (LSFO) y $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ (LSCO)

Para entender el sistema $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ (LSCO), es necesario primero comprender el sistema LaCoO_3 , que presenta un efecto Jahn-Teller. El efecto Jahn-Teller se refiere a la distorsión geométrica de moléculas y complejos con ciertos estados electrónicos degenerados, lo cual ocurre para minimizar la energía del sistema. Este efecto es particularmente relevante en metales de transición, donde los electrones desapareados en sus órbitas pueden causar inestabilidad estructural. La distorsión resultante ayuda a estabilizar los estados electrónicos del sistema, afectando las propiedades físicas y químicas, incluyendo el magnetismo [52,54].

En el caso de LaCoO_3 , la distorsión Jahn-Teller es inducida térmicamente debido a una transición de espín. Los iones Co^{3+} en sitios octaédricos presentan una configuración de bajo espín (LS) con ($S = 0$) y configuración ($t_{2g}^6 e_g^0$). Sin embargo, al aumentar la temperatura, pueden transitar a una configuración de alto espín (HS) ($t_{2g}^4 e_g^2$) con ($S = 2$) o una configuración de espín intermedio (IS) ($t_{2g}^5 e_g^1$) con ($S = 1$). Estudios experimentales y teóricos han mostrado que el estado IS es más estable que el HS a temperaturas inferiores a la temperatura ambiente, producto de una mayor hibridación entre los orbitales (p) del oxígeno y (d) del cobalto. La configuración IS es particularmente interesante porque se presenta el efecto Jahn-Teller, induciendo modos de distorsión por la degeneración orbital [52,54].

La distorsión Jahn-Teller y la transición de espín en LaCoO_3 , son fundamentales para entender el comportamiento de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$. Cuando se introduce Sr en el sistema, se agregan portadores de carga adicionales, lo que puede inducir transiciones de fase y cambios en el ordenamiento magnético y electrónico. En sistemas como $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$, la interacción entre los grados de libertad de espín y orbital con la red cristalina puede resultar en fenómenos físicos interesantes, como transiciones de aislante a metal (IMT), magnetorresistencia y posiblemente superconductividad. En la Figura 1.21 se muestra el diagrama de fases esperado para distintas concentraciones de Sr en el compuesto $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$.

$x\text{Sr}_x\text{CoO}_3$. Se muestra que para una concentración $x = 0,4$, se espera una transición alrededor de 240 K de un estado paramagnético a un estado ferromagnético y de un estado paramagnético (P) a cluster glass (CG); en la concentración por debajo de $x = 0,2$, se espera una transición de Spin Glass (SG) a PM [55].

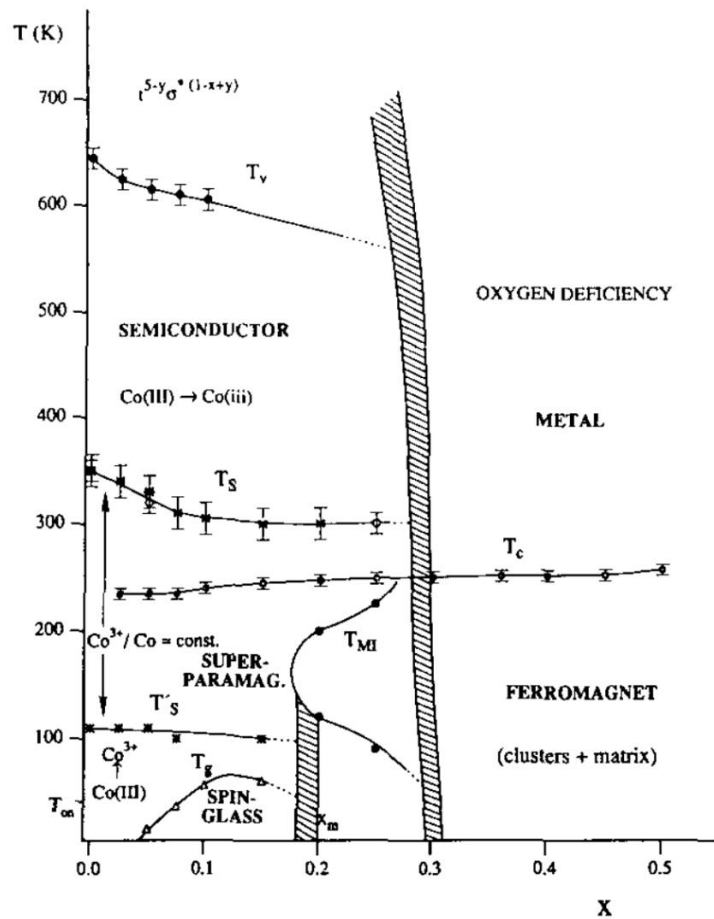
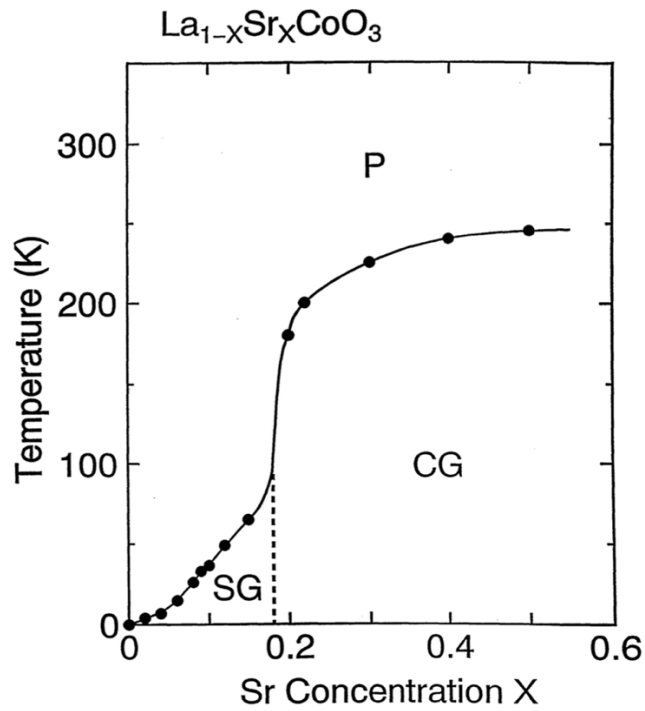


Figura 1.21. Diagrama de Fases en función de la temperatura y concentración del Sr en el compuesto $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ reportado por Itoh et al y Señaris et al. [55,56]

En comparación, $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$ (LSFO) presenta una estructura similar, cristalizando en una perovskita romboédrica según lo reportado en la literatura como se muestra en la Figura 1.22 y se han obtenido tipos de comportamientos magnéticos diferentes.

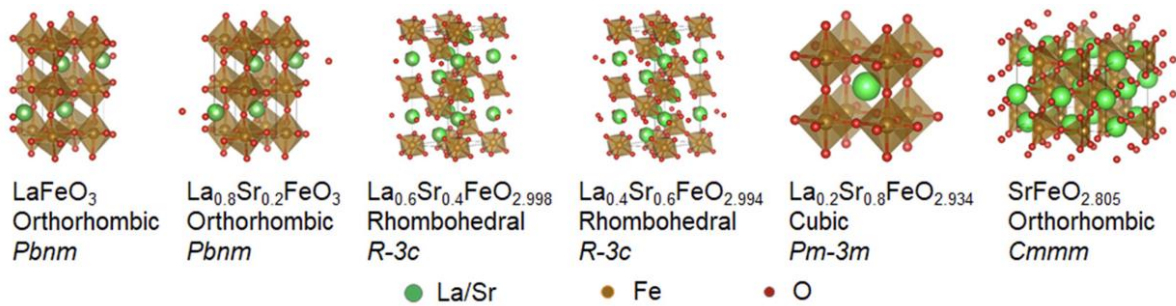


Figura 1.22. Estructuras obtenidas para los distintos tipos de concentración de Sr en el sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ reportados por Qing y colaboradores. [57]

En términos estructurales LSFO generalmente adopta una estructura tipo perovskita. Bajo condiciones reductoras, la estructura puede transformarse de romboédrica a cúbica, estabilizándose en la fase cúbica al enfriarse a temperatura ambiente. Este cambio estructural es influenciado por la acumulación de vacantes de oxígeno en la red cristalina, lo que estabiliza la fase cúbica [58].

La temperatura juega un papel crucial en estas transformaciones. A temperaturas elevadas en ambientes reductores, se observa la exsolución de hierro, es decir, donde el hierro se segrega y forma partículas en la superficie del material. Este proceso está limitado por la difusión del hierro hacia la superficie y depende de las condiciones termodinámicas y cinéticas presentes durante el tratamiento térmico [58].

En cuanto al magnetismo, las propiedades magnéticas de LSFO son fuertemente influenciadas por la presencia de vacantes de oxígeno y el tipo de tratamiento térmico. Las muestras con menos vacantes de oxígeno presentan un ordenamiento antiferromagnético a temperatura ambiente, con un pequeño momento ferromagnético. Sin embargo, las muestras con más vacantes de oxígeno exhiben un mayor momento magnético y una temperatura de ordenamiento magnético más alta. Esto sugiere que las

vacantes de oxígeno juegan un papel en la intensificación de las interacciones magnéticas dentro del material [59].

Estos estudios subrayan que la estructura cristalina y las vacantes de oxígeno, moduladas por la temperatura y el entorno de tratamiento, son cruciales para determinar las propiedades magnéticas de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$. Estos factores deben ser considerados cuidadosamente para aplicaciones donde las propiedades magnéticas precisas son esenciales.

Antecedentes del estudio del EMC en perovskitas de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Las perovskitas LaCoO_3 y SrCoO_3 exhiben una conexión entre la transición de los estados de espín de los iones de Co y la temperatura, es por ello, que en trabajos previos se ha analizado el comportamiento magnético y se ha reportado que en el LaCoO_3 , los iones de cobalto (Co) tienen un estado de espín LS y el compuesto es no magnético a bajas temperaturas. A medida que aumenta la temperatura, LaCoO_3 experimenta una transición de estado de espín de LS a estado de espín IS, lo que provoca que se vuelva paramagnético y aislante. Finalmente a 500 K, LaCoO_3 experimenta una transición metal-aislante al estado de espín HS [60].

Por otro lado, en SrCoO_3 , los iones de Co tienen un momento magnético no nulo y, por lo tanto, el compuesto es magnético. Cuando se reemplaza el Sr por La en $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, los iones de Co^{3+} tienen un estado de espín IS en un rango de temperatura amplio. Sin embargo, el estado de espín de los iones de Co^{4+} sigue siendo desconocido y puede ser un estado de espín LS, estado de espín IS, estado de espín HS o una combinación de estos estados [61].

Durante los últimos años se han realizado diversos estudios sobre los efectos de la sustitución parcial de sitios de manganeso (Mn) en manganitas $\text{La}_{0,7}(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_{0,3}\text{MnO}_3$, por elementos de transición como el Ti, Cu, Cr y Fe. En general, la sustitución de estos elementos en el sitio Mn provoca cambios en la anchura de banda y en la concentración de huecos, así como también introduce un desorden en el sitio Mn del sistema, lo que disminuye la temperatura de transición de estado paramagnético-ferromagnético (PM-

FM) y la temperatura de transición eléctrica metal-aislante [62]. Sin embargo, el dopaje de cobalto (Co) en el sitio Mn de LaSrMnO_3 produce un efecto curioso porque involucra diferentes estados de oxidación (Co^{2+} , Co^{3+} y Co^{4+}) y configuraciones de espín (LS, IS y HS). Biswal et al. en su trabajo reportan que a medida que aumentan el porcentaje de Mn en el compuesto, la T_C disminuye y el ΔS aumenta, con Co^{3+} , Co^{4+} y Mn^{3+} y Mn^{4+} [23,25]. Kumar et al. investigaron las propiedades magnéticas de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) en serie y observaron una disminución tanto en la T_C como en la magnetización espontánea debido a la competencia entre la interacción FM y AFM, que resultó de las valencias mixtas existentes de iones Co^{2+} , Co^{3+} y Co^{4+} en las muestras. Sin embargo, este argumento no se basó en ninguna evidencia de que los iones Co^{2+} , Co^{3+} y Co^{4+} estén presentes simultáneamente en el sistema [63]. Al igual Zhang et al. estudiaron las propiedades magnéticas y magnetocalóricas de los compuestos $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (con $x = 0, 0,05$ y 01) y descubrieron que ΔS_M cambia y T_C disminuye gradualmente con el aumento del contenido de Co [53].

Por otro lado, si revisamos los estudios de la sustitución de Fe en el mismo sistema de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, podemos encontrar trabajos como el de Reshmi, quien reporta que a mayor sustitución de Fe en el sitio Mn $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, hay un mayor porcentaje de vacantes de oxígeno y disminución en la T_C , esto se debe a que el Fe^{3+} no colabora con el doble intercambio entre Mn^{3+} y Mn^{4+} , dando como resultado una disminución en la interacción magnética del Mn en general [64]. Zhou et al. detalla algo similar a Reshmi y adicionalmente indica que el sistema tiene un estado FM y que con un dopaje de Fe de más de 5% hay un papel dominante de un comportamiento AFM. Esto implica que hay una separación de fases en el sistema teniendo la competencia entre las interacciones AFM y FM, obteniendo un estado inclinado de espín entre los iones Fe^{3+} y Mn^{3+} , y el ángulo de inclinación aumenta con el aumento del contenido de dopaje de Fe^{3+} [65]. Entre otros trabajos que reportan esta sustitución se encuentran las siguientes referencias [66–68].

Troyanchuk et al. en su trabajo sobre el estudio de las propiedades magnéticas y de transporte magnético de las cobaltitas $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$ (Me = Cr, Ga, Ti, Fe, $x \leq 0,25$) indica que con la sustitución de Fe hay una mejora de la magnetorresistencia que se

atribuye a la transición inducida por el campo magnético del orden AFM local al FM y un aumento en la magnetización de saturación [69].

Ahora bien, si se buscan trabajos en los cuales se han investigado las perovskitas de LaSrCoFeO, se pueden encontrar pocos trabajos que se centran en el estudio de propiedades magnéticas, como Shinawi et al. quienes analizaron el compuesto $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_5$ detallando que el material muestra un orden AFM a temperatura ambiente, lo que es consistente con la presencia de Co^{2+} y Fe^{3+} de HS [51]. Pokatilov et al. evaluaron la perovskita $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Co}_{0,98}^{57}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$ por espectroscopía Mössbauer en núcleos de impurezas ^{57}Fe en el rango de temperatura de 5 K a 293 K, reportando la existencia de una relajación superparamagnética en el rango de temperatura de 87 K a 210 K [70]. Por último Sahoo et al. en su trabajo sobre la doble perovskita LaSrCoFeO₆ (LSCFO), indica que tras varias pruebas experimentales se puede confirmar que el sistema LSCFO, muestra una transición AFM a temperatura ambiente ($T_N \sim 268$ K) y otra transición de tipo SG a baja temperatura ($T_{SG} \sim 72,1$ K), infiriendo que se debe a la competencia magnética entre el FM y AFM de corto alcance [71].

Objetivos Generales

En este trabajo nos hemos planteado como objetivos:

1. Caracterización estructural, electrónica y morfológica de las muestras de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ con $x = 0, 0,2, 0,5, 0,8$ y 1.
2. Estudio de las propiedades magnéticas y realizar la confección del diagrama de fases de las muestras.
3. Estudio del efecto magnetocalórico de forma indirecta a partir de las mediciones de magnetización del grupo de muestras $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ con $x = 0, 0,2, 0,5, 0,8$ y 1.
4. Desarrollo de un modelo específico para la comprensión del EMC en el sistema.

Capítulo II

2. Materiales y Métodos

Método de Síntesis

La síntesis de nanopartículas puede realizarse a partir de diversos métodos, los cuales se fundamentan en dos enfoques o procesos básicos, conocidos como descendente y ascendente, tal como se representa esquemáticamente en la Figura 2.1. Los métodos de síntesis basados en el enfoque descendente, o “de arriba a abajo”, implican la reducción de grandes piezas de material, por desgaste o molienda, hasta generar las nanopartículas, el mayor problema de éstos métodos descendentes es conseguir que el producto resultante sea homogéneo, las partículas sintetizadas mediante estos métodos por lo general presentan formas variadas y una amplia distribución de tamaños de partícula. Por otra parte, los productos obtenidos pueden contener una cantidad significativa de impurezas desprendidas del medio en el que se realice, por ejemplo, en la molienda mecánica. Además, la superficie del material generalmente puede presentar defectos importantes y daños cristalográficos. Los métodos descendentes se usan frecuentemente en la producción de materiales cerámicos a granel, donde la forma y distribución de tamaños de las partículas no son esenciales para sus aplicaciones [72].

Ahora bien, los métodos de síntesis fundamentados en el enfoque ascendente, o “de abajo hacia arriba”, implican el ensamble de átomos y moléculas en nanoestructuras de mayor tamaño. De esta manera, se pueden obtener partículas con menos defectos, con composición química más homogénea, formas más uniformes y distribuciones estrechas de tamaño. Este enfoque es el más usado para la síntesis de nanopartículas con aplicaciones en biotecnología, pues se pueden obtener sistemas nanoparticulados más homogéneos [73].

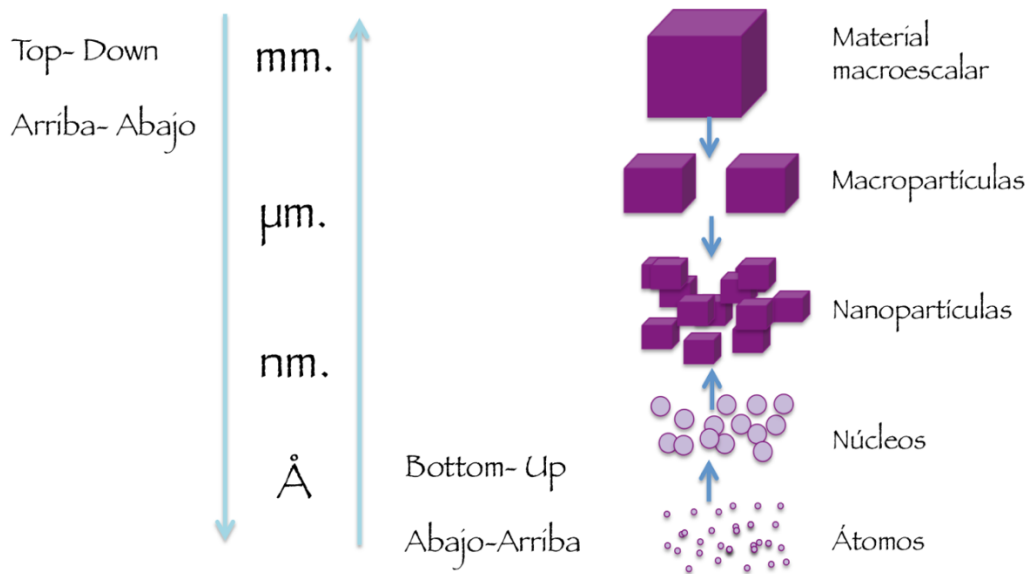


Figura 2.1. Procesos básicos de los métodos de síntesis de nanopartículas.

Los métodos ascendentes, en general, se inician a partir de reacciones químicas de precipitación en una solución precursora; seguidamente ocurre la nucleación, que es la fase de formación de las nanopartículas por medio de la unión de átomos; y luego la fase de crecimiento, donde las nanopartículas aumentan de tamaño al dejarlas durante un lapso de tiempo a temperatura ambiente (produciendo el “envejecimiento” del material), o con tratamientos térmicos a temperaturas medias y altas. Este proceso de tres etapas o fases, es representado en el modelo clásico propuesto por LaMer y Dinegar en 1950, mostrado en la Figura 2.2, donde se señalan las fases de monómeros, nucleación y crecimiento.

El gráfico de saturación en función del tiempo de la Figura 2.2, es conocido como la “Curva de LaMer”. En él se observa que la concentración de monómeros, que son las subunidades más pequeñas del cristal mayor, en la primera etapa aumenta constantemente con el tiempo hasta llegar a la saturación mínima (S_{MIN}). Al llegar a esta concentración, el sistema se vuelve heterogéneo y pasa a una segunda etapa donde los iones y monómeros se combinan, y colisionan para formar los núcleos, en un proceso conocido como auto-nucleación, donde los núcleos están formándose continuamente [30]. Como la tasa de consumo del monómero, producto de los procesos de nucleación, es superior a la tasa de la formación de los monómeros, la concentración de los monómeros disminuye hasta que alcanza el nivel en el que la velocidad de nucleación (el número de núcleos formados por unidad de tiempo) es cero.

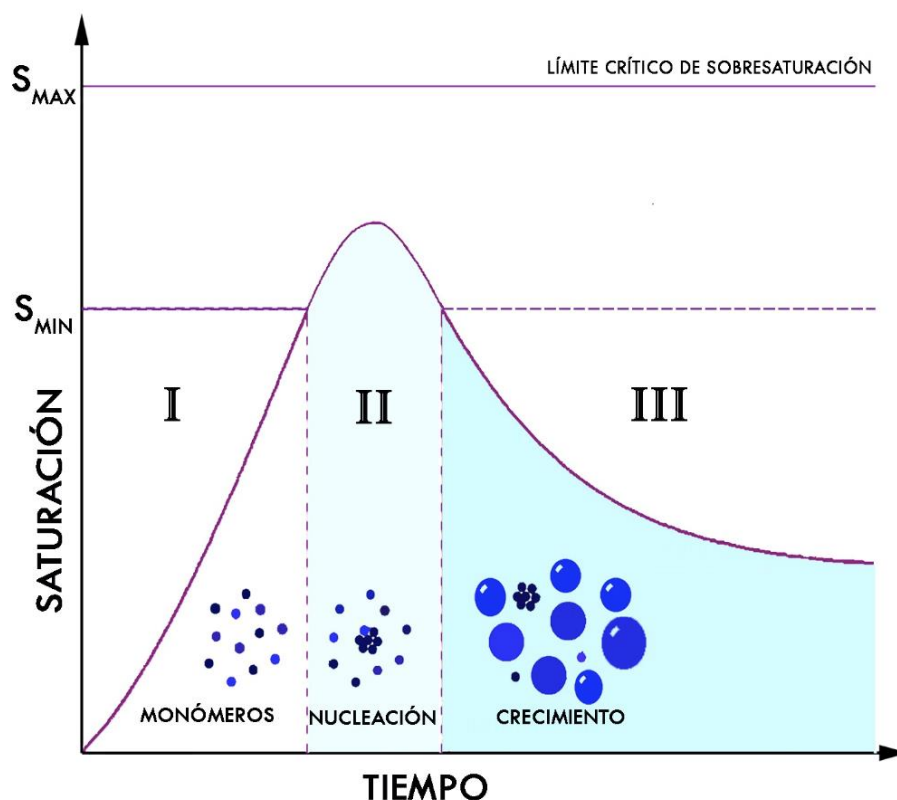


Figura 2.2. Representación esquemática de la concentración de iones y monómeros, antes y después de la nucleación, como una función del tiempo. “Curva de LaMer”.

Por debajo del nivel mínimo de saturación (S_{MIN}), la nucleación se detiene y el sistema ingresa en la etapa III, que es la etapa de crecimiento, donde los iones y monómeros que no se formaron como núcleos durante la etapa II, se unen a los núcleos formados, contribuyendo al crecimiento de los mismos. El tamaño final de las partículas y la tasa de crecimiento dependerá de tres variantes: el número de núcleos que están en crecimiento, la cantidad total de los precursores y el coeficiente de difusión en el medio, el cual depende inversamente de la viscosidad y directamente de la temperatura [74].

La síntesis de nanopartículas inorgánicas se ha realizado por varios métodos; todos ellos son capaces de producir nanopartículas, pero, hay diferencias importantes en cuanto a la uniformidad, el tamaño, el rendimiento o la cristalinidad de las partículas. En el esquema de la Figura 2.3 se puede observar la clasificación de los métodos de síntesis más empleados, en descendentes y ascendentes, y estos a su vez, en químicos y físicos.

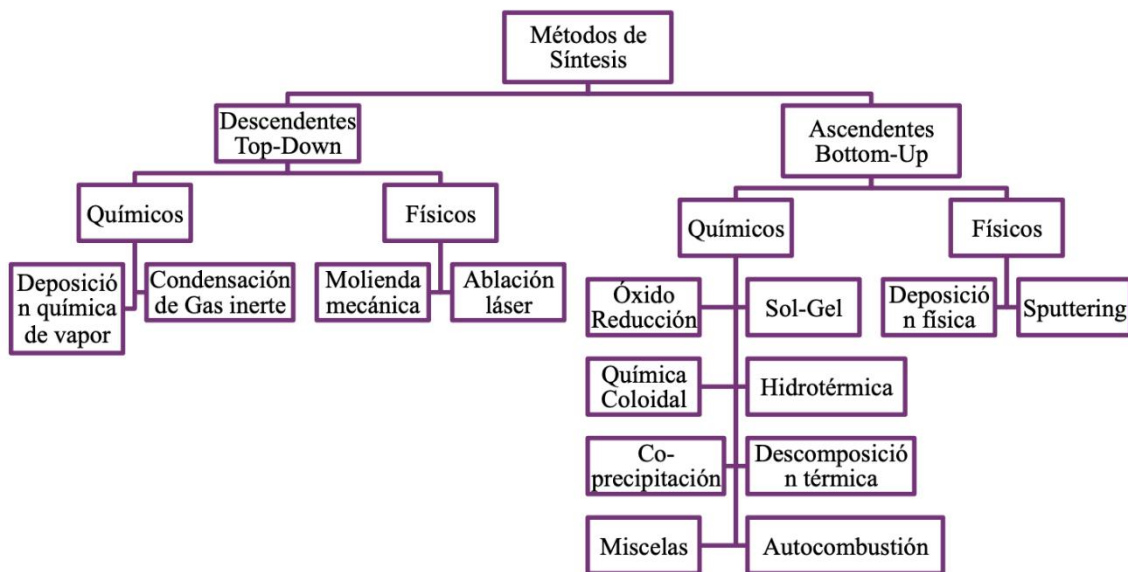


Figura 2.3. Clasificación de los métodos de síntesis de nanopartículas.

El método de síntesis empleado en esta investigación es uno ideado en el grupo de Materia Condensada por Gabriela Leyva, denominado método de mojado de poros. Para el cual se sigue un método similar al de coprecipitación, pero las nanoestructuras se sintetizan en un espacio confinado, agregando un tratamiento térmico con el fin de que tome la forma del mismo.

El método de síntesis de *Coprecipitación*, es un proceso en el que compuestos normalmente solubles en una solución, se separan de ésta durante la formación del precipitado. Este método de síntesis se basa en mezclas de soluciones estequiométricas de sales precursoras. Las sales usadas son nitratos, cloruros, sulfatos, entre otras. Existen cuatro tipos de coprecipitación, que son [75]:

- **Adsorción en la Superficie:** es un fenómeno en el cual los iones (impurezas, disolvente, entre otros) quedan atrapados en los poros superficiales del material.
- **Formación de Cristales:** es un tipo de coprecipitación donde iones precursores se juntan para formar una red cristalina.

- **Oclusión:** en este tipo de coprecipitación el compuesto queda atrapado en huecos formados durante el crecimiento rápido del cristal.
- **Atrapamiento Mecánico:** sucede cuando los cristales están muy juntos durante el crecimiento y como consecuencia, atrapan pequeñas porciones de disolución en huecos.

En este trabajo de investigación el tipo de coprecipitación que se empleará para la primera parte de la síntesis, es la de formación de cristales. Es importante acotar, en la formación de cristales, el método sigue el modelo de etapas explicado anteriormente con la curva de LaMer. Por otro lado, es importante destacar que el método de coprecipitación es relativamente sencillo, de bajo costo y conveniente para sintetizar nanopartículas de una gran cantidad de materiales.

En la Figura 2.4, se muestra el montaje experimental de la síntesis por el método de coprecipitación. Mediante este método de síntesis, se pueden obtener partículas con tamaños del orden de los nanómetros, donde el control de las condiciones experimentales definirá el tamaño final de las partículas y la tasa de crecimiento. Estas condiciones son tres: el número de núcleos que están en crecimiento, la cantidad total de los precursores y el coeficiente de difusión en el medio. Una vez que se fijan y controlan las condiciones de la síntesis, las características de las nanopartículas deben ser totalmente reproducibles [73].

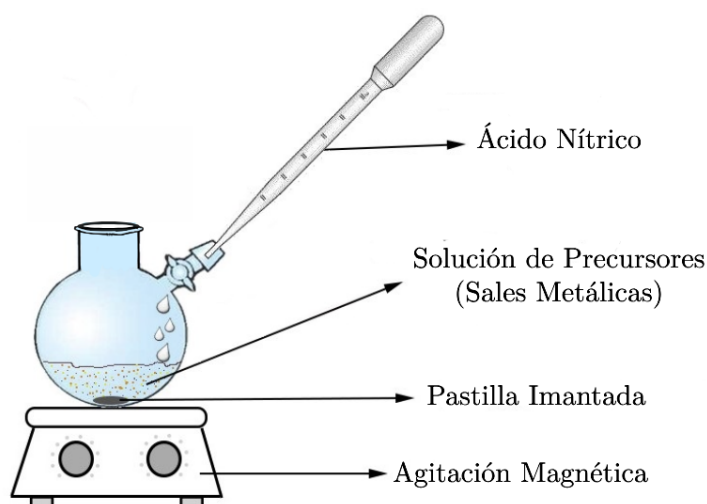


Figura 2.4. Montaje experimental de la síntesis por el método de coprecipitación.

Síntesis por el método de mojado de poros

Para la primera parte de la síntesis de las nanoestructuras, como se muestra en la Figura 2.5, se disuelven en agua bidestilada los precursores inorgánicos (Merck, 99,99%) de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, en proporciones estequiométricas, con el fin de obtener una solución homogénea en concentración 1 molar. Para evitar la precipitación de los óxidos en la solución, se agrega una gota de ácido nítrico para mantener un pH ácido, aplicando agitación magnética durante 5 minutos.

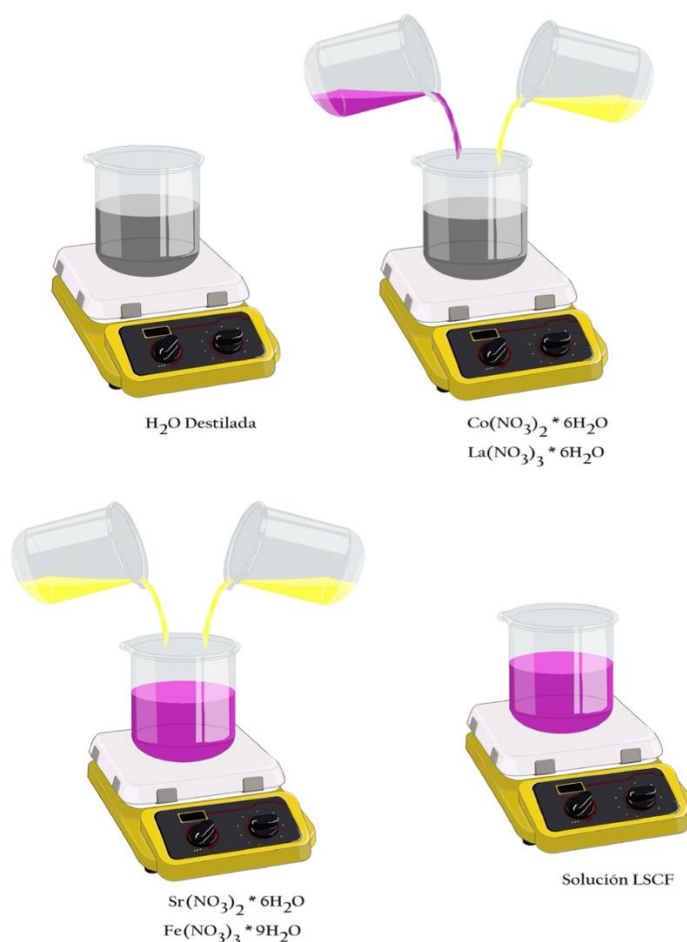


Figura 2.5. Diagrama de mezcla de los nitratos precursores para la obtención de soluciones de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

En la segunda parte de la síntesis, se busca que las nanopartículas se formen dentro de membranas poliméricas, y para ello se emplea el **método de mojado de poros**. En la Figura 2.6, se muestra un sistema de inyección simple, un portafiltros y un vaso de precipitado. Dentro del portafiltros se colocaron filtros (Isopore - Milipore) de policarbonato con poros pasantes de 800 y 200 nm de diámetro, como moldes para la obtención de los nanotubos y nanohilos. La jeringa contenía una solución de nitratos que se inyectaron en el portafiltros, llenando la membrana polimérica por presión y una vez que éstas se saturaron de la solución, se retiraron del portafiltros y se aplicó un tratamiento térmico utilizando un horno de microondas por 30 segundos para promover la deshidratación y desnitrificación de los precursores en las membranas. Recuperándose el excedente de la inyección de las membranas en un vaso de precipitado [76].



Figura 2.6. Inyección de la solución de los precursores en las membranas usando un portafiltros y un vaso de precipitado.

Por último, se procedió a la remoción del molde de origen orgánico por medio de calcinación del producto, las muestras se subdividieron en dos grupos uno con la aplicación de un tratamiento térmico a 800°C y otro a 1000°C (rampa para llegar a la T deseada 2 horas) una vez que está en la temperatura deseada se calcina durante 1 hora.

En resumen, se variaron 3 parámetros de interés para esta tesis: la relación de dopaje de cobalto/hierro de la perovskita, el diámetro medio de poro y el tratamiento térmico. Se estudiaron 2 diámetros medios de poro, de 200 nm y 800 nm, y las concentraciones de

cobalto o hierro presentes en el sitio B de la perovskita fueron de 20, 50 y 80 %. De esta manera, se obtuvieron 18 muestras detalladas a continuación:

- 1) C2T1: $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$, 200nm de diámetro medio a 800°C
- 2) C2T2: $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$, 200nm de diámetro medio a 1000°C
- 3) C8T1: $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$, 800nm de diámetro medio a 800°C
- 4) C8T8: $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$, 800nm de diámetro medio a 1000°C
- 5) C2F8_2T1: $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$, 200nm de diámetro medio a 800°C
- 6) C2F8_2T2: $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$, 200nm de diámetro medio a 1000°C
- 7) C2F8_8T1: $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$, 800nm de diámetro medio a 800°C
- 8) C2F8_8T2: $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$, 800nm de diámetro medio a 1000°C
- 9) C5F5_2T1: $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$, 200nm de diámetro medio a 800°C
- 10) C5F5_2T2: $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$, 200nm de diámetro medio a 1000°C
- 11) C5F5_8T1: $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$, 800nm de diámetro medio a 800°C
- 12) C5F5_8T2: $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$, 800nm de diámetro medio a 1000°C
- 13) C8F2_2T1: $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$, 200nm de diámetro medio a 800°C
- 14) C8F2_2T2: $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$, 200nm de diámetro medio a 1000°C
- 15) C8F2_8T1: $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$, 800nm de diámetro medio a 800°C
- 16) C8F2_8T2: $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$, 800nm de diámetro medio a 1000°C
- 17) F2T2: $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$, 200nm de diámetro medio a 1000°C
- 18) F8T2: $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$, 800nm de diámetro medio a 1000°C

Técnicas Experimentales

Difracción de Rayos-X

Hacia los siglos XV y XVI, se pensaba que la apariencia externa de un cristal indicaba un ordenamiento regular interno de la materia, pero no se habían realizado estudios formales que demostraran la veracidad de este hecho, lo que incentivó que Johannes Kepler estudiara este ordenamiento desde 1619, luego, en 1665 Robert Hooke lo

continuó, y fue hasta 1669 que Nils Steensen planteó la primera ley cuantitativa en la cristalografía (Ley de los ángulos constantes), la cual fue expresada formalmente en 1772 por Jean Baptiste Romé de l'Isle [77].

Más tarde, en 1774 Abbé René-Just Haüy establece la segunda ley (Ley de índices racionales); luego William Hallowes Miller, introduce los métodos de la geometría analítica en la cristalografía, proponiendo el sistema de notación usado actualmente, conocido como los “índices de Miller”. Tiempo después, en 1849 Auguste Bravais estableció el postulado que ha sido la base de la cristalografía, el cual expresa: “Dado un punto P en un cristal, existen un número infinito de puntos discretos, sin límite en las tres direcciones del espacio, alrededor de los cuales, el arreglo de la materia es el mismo que alrededor del punto P” [77].

En 1895 Wilhelm Conrad descubre los rayos-X, que son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda, y Max Von Laue se sintió atraído por este descubrimiento, llevándolo a realizar un experimento con sulfato de cobre, para determinar si los rayos-X generaban un patrón de difracción al atravesar los cristales, comportándose como ondas. Luego en 1912, sus estudiantes Walter Friederich y Paul Knipping siguiendo sus ideas, experimentaron con la difracción de rayos-X. Más tarde, Von Laue y su equipo sugirieron que los átomos de un cristal están espaciados a una distancia tan pequeña, que les permite servir como elementos de una rejilla de difracción tridimensional para los rayos-X, y que la disposición de los puntos resultantes, depende de las disposiciones relativas de los átomos en el cristal, siendo esto el “Modelo de Von Laue” [77].

Poco después, William Henry Bragg y William Lawrence Bragg reproducen los experimentos de Von Laue, Friederich y Knipping, explicando de manera más sencilla los modelos y ecuaciones planteadas por Von Laue, enunciando la Ley de Bragg [78].

Ley de Bragg

La *difracción de rayos-X*, es el resultado de la interacción entre los rayos-X y la nube de electrones de los átomos de la estructura cristalina. Esta estructura, consiste en la

repetición periódica de los átomos que forman un sólido en las tres dimensiones del espacio. Sobre este sólido tridimensional se pueden trazar infinitos planos paralelos entre sí, los cuales, pasan por una serie de puntos; estos planos se encuentran separados a una misma distancia entre ellos, llamada distancia interplanar d . Para identificar unívocamente un plano cristalográfico, la notación utilizada son los índices de Miller ($h k l$), mostrados en la Figura 2.7 para un sistema cúbico. Los índices de Miller de un plano se obtienen, primero determinando la intersección de éste con los ejes (x, y, z), hallando luego, el inverso de los números obtenidos (n, m, o) multiplicándolo por el mínimo común múltiplo (m.c.m); obteniendo de esta forma: $h = m.c.m / n$; $k = m.c.m / m$; $l = m.c.m / o$ [77,79].

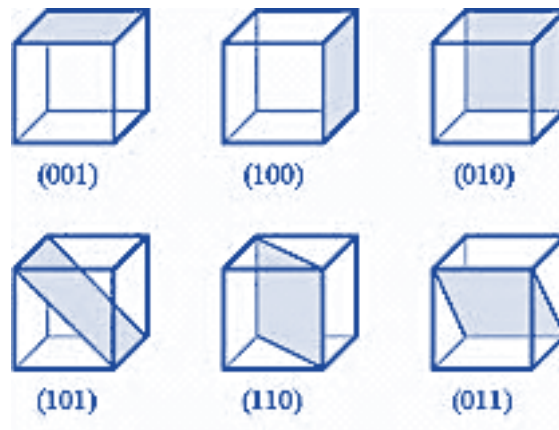


Figura 2.7. Esquema de índices de Miller en un cristal cúbico simple.

Al hacer incidir un haz de rayos-X sobre un cristal, ocurrirá un fenómeno de difracción, donde los rayos reflejados forman ángulos con los planos de la estructura cristalina, pudiendo interferir constructivamente. W. H. Bragg y W. L. Bragg explicaron el fenómeno físico que ocurre con los haces difractados por un cristal. Si se imagina la difracción como una reflexión de los rayos-X originada por “espejos” formados por los planos atómicos de la red cristalina, representados en la Figura 2.8 como líneas horizontales que pasan por los centros dispersores (átomos representados como puntos azules), suponiendo que las ondas incidentes se reflejan especularmente, es decir, que el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión, cada uno de los planos atómicos reflejará únicamente una pequeña fracción de la radiación.

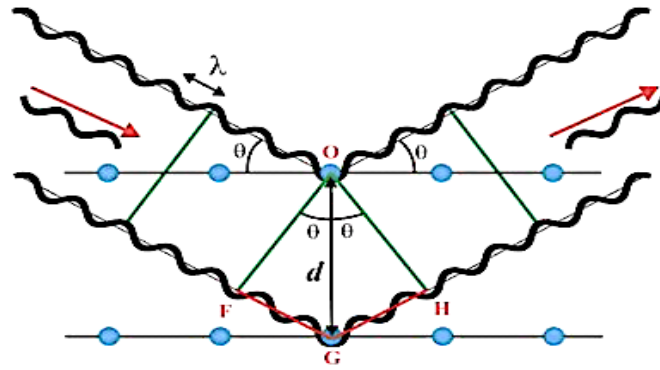


Figura 2.8. Esquema de difracción de Rayos X, interferencia constructiva.

Los dos haces de rayos-X de longitud de onda λ , inciden en fase sobre los dos planos que se muestran en la Figura 2.8, con un ángulo de incidencia θ , y forman un frente de onda, representado por la primera línea verde de izquierda a derecha. Para que exista una interferencia constructiva, es necesario que tras la reflexión ambos haces sigan estando en fase; situación que sólo ocurrirá, si la diferencia de caminos recorridos por los frentes de onda formados por \overline{OF} y \overline{OH} , que son los frentes de onda antes y después de la reflexión, es un número entero de veces la longitud de onda. Esta condición equivale a decir, que la suma de los segmentos \overline{FG} y \overline{GH} corresponden a un número entero (n) de veces la longitud de onda λ :

$$\overline{FG} + \overline{GH} = n\lambda \quad (2.1)$$

De la Figura 2.8 se nota que $\overline{FG} = \overline{GH}$, y usando trigonometría se tiene que $\text{sen } \theta = \overline{FG}/d$; despejando \overline{FG} se obtiene $\overline{FG} = d \cdot \text{sen } \theta$. Reescribiendo la ecuación 4.1, se consigue la Ley de Bragg:

$$2d \text{sen } \theta = n\lambda \quad (2.2)$$

Como cada estructura está formada por distintas familias de planos atómicos separados a una distancia d , se va a detectar de cada una de estas familias de planos distintas reflexiones, y los resultados serán diferentes según la estructura del material que se esté midiendo.

Por otro lado, cuando los planos atómicos que están produciendo la dispersión no forman una familia de planos cristalinos, los haces emergentes dejan de estar en fase, como se muestra en la Figura 2.9, y se anulan entre sí, es decir, hay interferencia destructiva y debido a esto no se observa intensidad de la radiación reflejada.

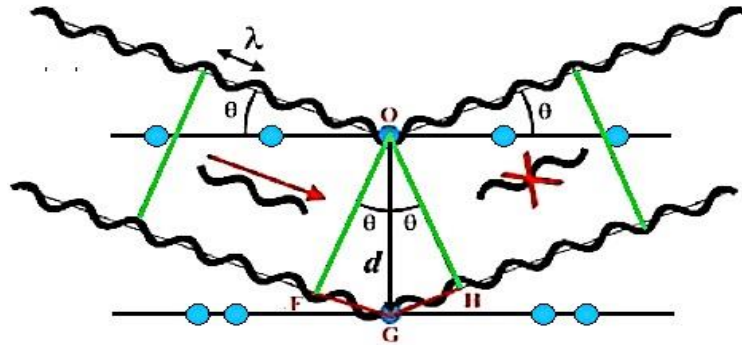


Figura 2.9. Esquema de difracción de Rayos X, interferencia destructiva.

Métodos Experimentales de Difracción

Para conocer el sistema cristalino y la celda unidad de la estructura de un cristal, es necesario barrer completamente la muestra (en todas sus orientaciones) con el haz de rayos-X, lo que se consigue utilizando un intervalo continuo de θ . Entre los métodos de difracción experimentales más usados están: el método de Laue, método de rotación o del cristal giratorio, método de Weissenberg, método de precisión y método de los polvos cristalinos [77].

El método del polvo es el único que permite realizar medidas a materiales policristalinos, es decir, materiales que no se pueden obtener como monocristales. Esta particularidad hace que este método sea usado para la caracterización de nanomateriales. En el mismo, la radiación monocromática incide sobre una muestra policristalina en forma de polvo muy fino, ésta se puede considerar formada por infinitos cristales orientados al azar. Cada cristalita individual difracta los rayos-X, cuando su orientación es tal que contiene planos que forman un ángulo θ con el haz reflejado, igual al ángulo del haz incidente [80]. Existen dos dispositivos que funcionan con el principio del método del polvo: la cámara de Debye Scherrer (o cámara de polvo) y el difractómetro de polvo.

El **difractómetro de polvo** usa un detector de rayos-X, el cual típicamente es un contador Geiger o un detector de centelleo. Este difractómetro posee una geometría Bragg-Brentano, como se observa en la Figura 2.10. El contador electrónico o detector y la fuente de rayos-X se desplazan circularmente alrededor de una muestra policristalina plana, que se encuentra fija horizontalmente ubicada en el centro del sistema, de modo que para cualquier ángulo θ que su superficie forme con la dirección del haz incidente, el haz difractado forma un ángulo de 2θ [78].

La fuente de radiación de rayos-X usada es el ánodo de un tubo de rayos-X; cada ánodo posee una longitud de onda característica, dependiendo del material del que esté hecho; usualmente este ánodo puede ser de cobre, cromo o hierro. Los rayos-X provenientes de la fuente monocromática lineal, emergen con un pequeño ángulo de divergencia para cubrir la muestra en su totalidad, y cuando son difractados por la muestra convergen en una rejilla que concentra los haces difractados, siendo registrados en el detector y, por último, los datos registrados pasan a una computadora, para luego graficarlos y obtener el difractograma [78].

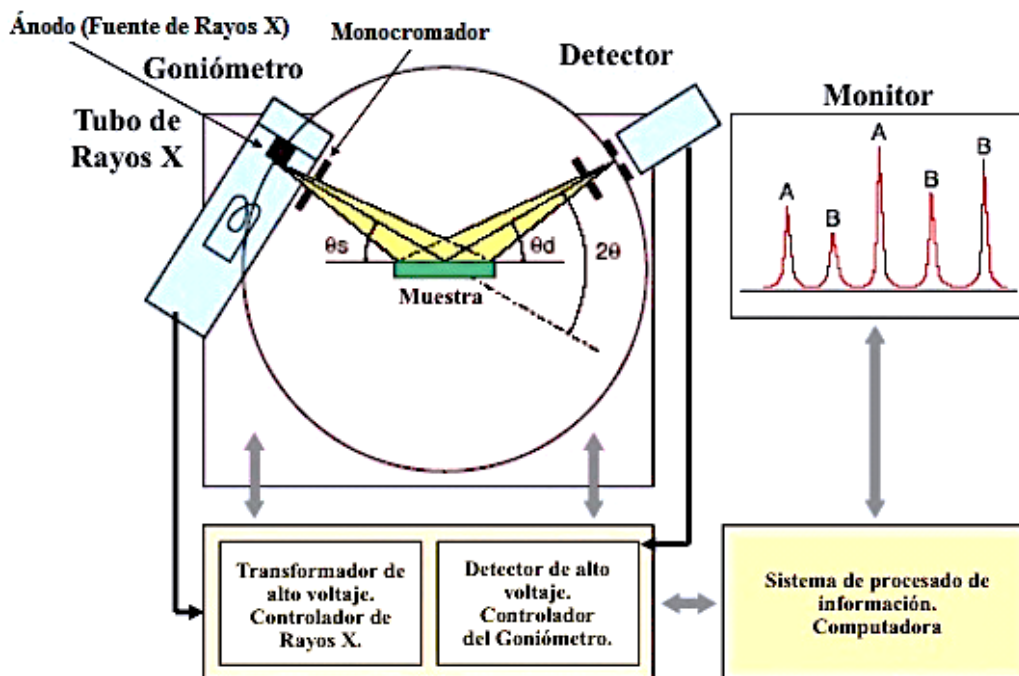


Figura 2.10. Representación esquemática del funcionamiento del Difractómetro de polvo.

A partir de los patrones de difracción compuestos por los diferentes picos de detección, que son en realidad los máximos de las reflexiones producidas por los planos cristalinos, se pueden identificar las fases cristalinas que componen la muestra en estudio. Para una rápida identificación de cada fase, los resultados obtenidos se comparan con los patrones de difracción almacenados en bases de datos, como la “Powder Diffraction File (PDF)” de la *Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Centre for Diffraction Data* (JCPDS-ICDD).

Para conocer características específicas de la estructura cristalina del material, se realizan refinamientos de los parámetros de la celda unidad. Existen varios métodos de refinamiento entre los cuales se encuentran: el método de Rietveld, el método de Le Bail, el método de Pawley, entre otros.

El método Rietveld es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas, diseñado originalmente para analizar patrones de difracción de neutrones, pero con el tiempo se ha utilizado en patrones de difracción de rayos-X con muy buenos resultados. Este método tiene la capacidad de determinar con mayor precisión parámetros estructurales de la muestra, a partir de la construcción de un modelo teórico que se ajusta al patrón de difracción experimental, mediante el método de mínimos cuadrados. El método define valores iniciales arbitrarios a partir de archivos CIF, la elección algo arbitraria de los valores de partida produce un sesgo en los valores calculados. El proceso de refinamiento continúa fijando el nuevo factor de estructura calculada para el valor del factor de estructura observado. El proceso se repite con la nueva estimación del factor de estructura, hasta que los parámetros de la celda unidad son refinados [81]. Los refinamientos realizados en esta tesis se realizaron utilizando el software Fullprof Suite [82].

A partir de DRX en materiales nanoparticulados se puede estimar el tamaño medio de las partículas, considerando que éstas están formadas por monodominios cristalinos. Para el cálculo del tamaño del monodominio cristalino se usa la fórmula de Debye Scherrer:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.3)$$

donde d es el tamaño del dominio cristalino, k es el factor de dimensión que depende de la forma (para partículas esféricas este factor adopta valores entre 0,89 y 0,9), λ es la longitud de onda de los rayos-X utilizados, β es el ancho a media altura del pico de difracción considerado, y θ es el ángulo de Bragg del máximo de difracción correspondiente.

El análisis estructural se realizó utilizando difracción de rayos X. Los difractogramas que se señalaron como medidos en esta tesis se recopilaron en un difractómetro de polvo Rigaku D/máx. (geometría de Bragg-Brentano), en modo de reflexión θ/θ , con radiación $\text{CuK}\alpha$ en el rango de 2θ de 10 a 85°. El paso de escaneo fue de 0.02° y los tiempos de conteo en cada paso fueron de 20 s y 5 s.

El análisis de los difractogramas medidos en la tesis de Augusto Mejía, se realizó utilizando difracción de rayos X en polvo (XPD), en la línea de haz D10B-XPD de la fuente UVX en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) en Campinas, Brasil. Se empleó una configuración de alta intensidad (baja resolución) con una longitud de onda de 1,61017 Å (aproximadamente 7000 eV). El detalle del método se encuentra en la tesis de Augusto Mejía [83].

Los refinamientos de Rietveld se llevaron a cabo usando el programa FullProf Suite, asumiendo una fase romboédrica con el grupo espacial R-3c, donde los cationes (La^{3+} , Sr^{2+}), Co^{3+} y los aniones O^{2-} ocupan las posiciones 6a, 6b y 18e, respectivamente. La forma de los picos se ajustó con una función pseudo-Voigt y el fondo se ajustó con una función polinómica de seis parámetros en $(2\theta)^n$, $n = 0-5$. Se aplicaron parámetros de temperatura atómica isotrópica, asumiendo parámetros térmicos iguales para los átomos de La y Sr en el sitio A, sin imponer restricciones adicionales, manteniendo valores iguales para La y Sr en el sitio A. El detalle del ajuste se encuentra en la tesis de Augusto Mejía [83].

Morfología y Tamaño de las Nanopartículas

La morfología y el tamaño de las nanopartículas se pueden estudiar mediante la técnica de microscopía electrónica. Con los avances de los estudios de Louis de Broglie acerca

de las propiedades ondulatorias de la materia, al concluir que el aumento de un objeto depende de la longitud de onda de la luz con que se ilumine, los científicos de la época empezaron a probar distintas fuentes de iluminación, como rayos-X de muy pequeña longitud de onda (0,5 nm), sin tener éxito ya que no pudieron enfocar estos rayos. Sin embargo, las investigaciones sobre difracción electrónica continuaron, sentándose las bases para la construcción del primer microscopio electrónico, el cual fue desarrollado por Ernst Ruska y Max Knoll entre 1925 y 1930 [78].

La resolución del microscopio electrónico es 1.000 veces mayor que la del microscopio óptico, debido a que usa electrones para iluminar la muestra en lugar de luz blanca. Con los nuevos diseños del microscopio electrónico se puede conseguir un poder de resolución de hasta 0,1 nm (1 Å). Existen dos tipos de microscopios electrónicos: el de transmisión (por sus siglas en inglés TEM) y el de barrido (por siglas en inglés SEM). Adicionalmente, existe un microscopio que combina ambas técnicas, denominado microscopio electrónico de transmisión y barrido (STEM) [84].

Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

El primer microscopio electrónico de barrido fue desarrollado en 1938 por Von Ardenne. El principio del sistema de éste consiste en barrer la muestra con un haz de electrones finamente enfocado, una parte de éstos es dispersada y la otra parte desprende electrones de la capa superficial de los átomos que forman la muestra. Estos últimos, llamados electrones secundarios, son recogidos y contados por un detector. Luego, a partir de los electrones secundarios contados, se forma una imagen tridimensional con información de la superficie de la muestra. El SEM tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. Este microscopio también produce imágenes de alta resolución, lo que permite examinar características de la muestra con una alta magnificación [78,84].

Este microscopio se compone de una serie de dispositivos que se muestran en la Figura 2.11, los cuales son: un cañón electrónico (formado por un cátodo y un ánodo), lentes condensadoras, brazo de soporte de la muestra que se encuentra al final del tubo, lente objetivo, contiene un deflector de haz de electrones para realizar el barrido sobre la

muestra, y la imagen no se observa directamente, sino que se forma a través de una computadora luego de analizar los datos obtenidos del detector. Cabe destacar que todas las lentes que tiene el SEM son lentes magnéticas, formadas por imanes en forma de herradura. Estos imanes pueden ser permanentes o electroimanes.

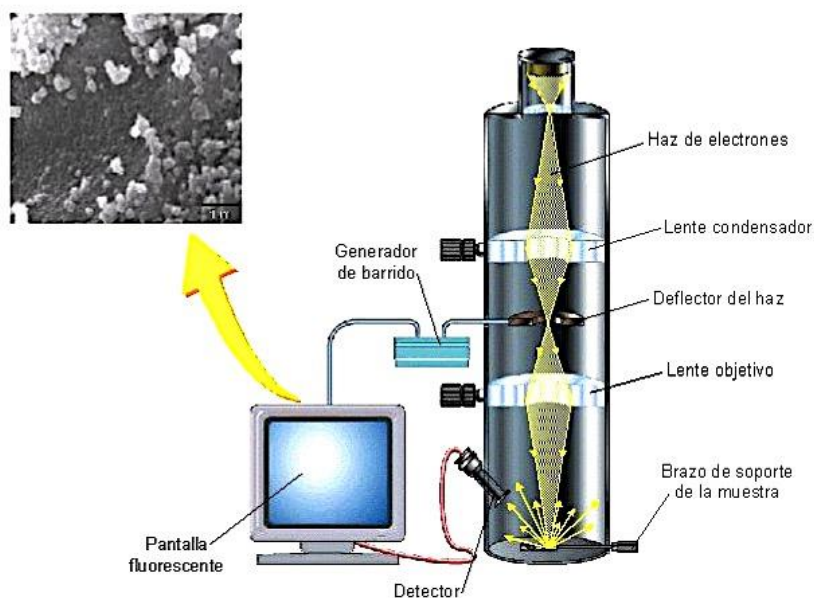


Figura 2.11. Esquema de funcionamiento del SEM.

Las imágenes obtenidas usando el microscopio electrónico de barrido, tienen la particularidad de que los valles o fisuras de la muestra se observarán oscuras debido a la poca o nula emisión de electrones secundarios, mientras que las partes más elevadas de la muestra se observarán más luminosas. Gracias a que con el SEM se obtienen imágenes tridimensionales, a partir de las microfotografías se puede conocer información de la superficie (textura, defectos, etc), así como la morfología de las partículas que forman la muestra. Además, el microscopio electrónico de barrido puede tener otros detectores distintos al detector de electrones secundarios, como el detector de electrones de Auger, el de espectroscopia de energía dispersiva, entre otros; lo que permite hacer estudios adicionales, como la determinación de la composición química de la muestra [78].

El análisis morfológico se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) empleando un Nova™ NanoSEM 230 (Laboratorio de Microscopía Electrónica, Gerencia de Materiales, Centro Atómico Bariloche, CNEA, Argentina).

Caracterización Magnética

Magnetometría de Muestra Vibrante

Las características de cualquier material magnético, definen sus posibles aplicaciones y están descritas en términos de su curva de magnetización en función del campo magnético (**M vs. H**). El instrumento de medición más usado para la determinación de curvas **M vs. H** (lazo de histéresis) es el Magnetómetro de Muestra Vibrante o VSM (por sus siglas en inglés, Vibrating Sample Magnetometer), que desde su invención en 1956 se ha convertido en una de las técnicas más usadas tanto en laboratorios de investigación básica como en ambientes de producción, dada su capacidad de medir las propiedades magnéticas básicas de materiales, en función del campo magnético DC externo, la temperatura y el tiempo [1,85].

Las técnicas de caracterización magnética se pueden dividir principalmente en dos tipos: medición de la fuerza sobre un material en un gradiente de campo magnético y medición de inducción magnética en la vecindad de la muestra. Aunque por muchos años se han usado las técnicas de fuerza en los laboratorios, siendo la balanza de Faraday la más representativa, dichas técnicas dificultan la observación de la magnetización en un campo verdaderamente uniforme, debido a que el gradiente del campo es esencial para la producción de la fuerza. Además, dichas técnicas no son fácilmente adaptables a rutinas de medición de magnetización versus campo aplicado. Todas las técnicas de inducción involucran la medición de un voltaje inducido en una bobina, por un cambio de flujo ocasionado por la variación del campo magnético aplicado, de la posición de la bobina, o de la posición de la muestra [1].

Un magnetómetro de muestra vibrante, mide el momento magnético de una muestra cuando ésta vibra en presencia de un campo magnético estático, a partir del cual se puede determinar la magnetización y la susceptibilidad magnética. El magnetómetro VSM se destaca por su versatilidad y sencillez, permitiendo la obtención de resultados precisos y confiables. La sensibilidad del VSM es suficiente para detectar una variación mínima en el momento magnético de 5×10^{-4} emu [85].

El principio de funcionamiento del VSM, consiste en que el movimiento de la muestra magnetizada induce una *fem* alterna en unas bobinas de detección, cuya magnitud es proporcional al momento magnético de la muestra. La pequeña *fem* alterna se amplifica, con un amplificador lock-in que es sensible únicamente a las señales en la frecuencia de vibración. El amplificador lock-in debe estar provisto de una señal de referencia a la frecuencia de la vibración, que puede provenir de un sensor óptico, magnético, capacitivo o acoplado al sistema de conducción. El voltaje inducido puede ser medido, brindando información acerca de la inducción magnética [1,85].

En la Figura 2.12, se ilustra el esquema operativo básico en el que se fundamenta este sistema: una muestra se coloca bajo un campo magnético \mathbf{H} uniforme que induce una magnetización en la muestra, ejerciendo una oscilación mecánica en dicha muestra en la dirección perpendicular al campo magnético aplicado por el electroimán. El voltaje inducido en las bobinas secundarias es proporcional al momento magnético μ de la muestra, pero no depende de la intensidad del campo magnético aplicado [85].

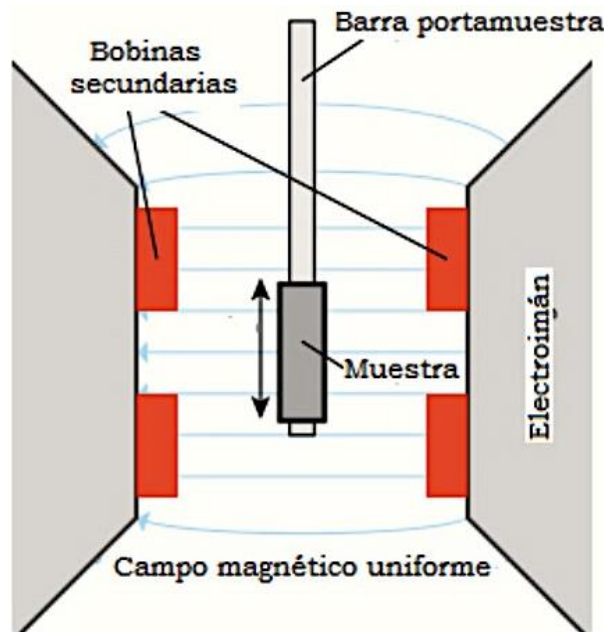


Figura 2.12. Esquema de un Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM)

Las mediciones de magnetización, se llevaron a cabo utilizando un Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM) Versalab™ de Quantum Design del Laboratorio de Propiedades

Eléctricas y Magnéticas de Óxidos Multifuncionales, del Centro Atómico Constituyentes (CNEA), Argentina, para investigar las propiedades magnéticas y magnetocalóricas.

Espectroscopía Mössbauer

La espectroscopía Mössbauer se basa en el efecto Mössbauer, definiéndose como la emisión y absorción resonante nuclear sin retroceso de rayos γ . Este fenómeno fue descubierto por Rudolf Mössbauer en 1958 y por ello lleva su nombre [86]. Se trata de una técnica sumamente versátil que es muy útil para estudiar el estado estructural, químico y magnético de ciertos materiales sólidos.

La probabilidad de un evento libre de retroceso depende de la energía del fotón γ que interactúa con el núcleo, por lo tanto el efecto Mössbauer se limita a isótopos con estados excitados de bajas energías, dependiendo de la temperatura y de las propiedades vibracionales de la matriz sólida, en la que está situado el núcleo Mössbauer. El isótopo Fe^{57} tiene la combinación más ventajosa de propiedades para este tipo de espectroscopía, de hecho es el que se utiliza en el presente trabajo.

Debido a la extraordinaria resolución en energía de la técnica ($\sim 10^{-9}$ eV para Fe^{57}), las interacciones eléctricas y magnéticas que existen entre el núcleo de Fe y su entorno, se pueden cuantificar a partir de tres parámetros medibles, denominados *parámetros hiperfinos*. Dos de ellos, el corrimiento isomérico (CI) y el desdoblamiento cuadrupolar (DC), hacen referencia a la interacción entre las distribuciones de carga electrónica y nuclear. Por su parte, el campo magnético hiperfino (B_{hf}) da cuenta de la interacción entre el espín electrónico y los momentos magnéticos nucleares.

Para implementar la técnica se necesitan núcleos que en el estado excitado actúen como fuente de los fotones γ . En el caso del Fe^{57} , se utiliza una fuente de Co^{57} y para compensar posibles variaciones leves de energía, se aplica una velocidad Doppler para lograr un barrido en energías del fotón emitido, de modo de seleccionar el valor exacto para establecer la condición de resonancia. En consecuencia, un espectro Mössbauer es un gráfico de la intensidad de fotones γ transmitidos por el absorbente (muestra) en función de la velocidad de la fuente.

La forma en la que se manifiestan los parámetros hiperfinos fundamentales en un espectro Mössbauer, y el tipo de información que brinda cada uno de ellos, se puede resumir en la Tabla 2.1.

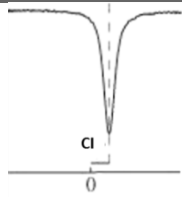
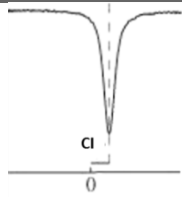
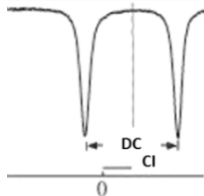
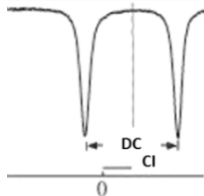
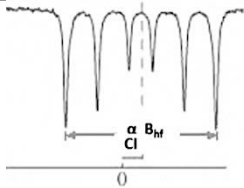
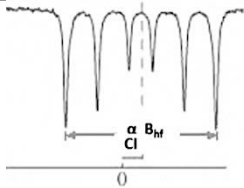
Parámetro hiperfino	Manifestación en el espectro	Información principal
Corrimiento isomérico (CI) <td></td> <td>Estado de oxidación del Fe, número de coordinación, electronegatividad, estado de espín.</td>		Estado de oxidación del Fe, número de coordinación, electronegatividad, estado de espín.
Desdoblamiento cuadrupolar (DC) <td></td> <td>Estado de oxidación del Fe, número de coordinación, distorsión de la red cristalina.</td>		Estado de oxidación del Fe, número de coordinación, distorsión de la red cristalina.
Campo magnético hiperfino (B_{hf}) <td></td> <td>Orden magnético, dinámica de espín.</td>		Orden magnético, dinámica de espín.

Tabla 2.1. Parámetros hiperfinos fundamentales en un espectro Mössbauer y el tipo de información que brinda [86].

Los patrones característicos que se presentan son: singuletes (1 línea), dobletes (2 líneas) y sextetos (6 líneas). Los dos primeros remiten a estados magnéticos desordenados y el último a uno ordenado. Sin embargo, hay que tener en cuenta que cuando se trabaja en la escala nanométrica se puede presentar un comportamiento de tipo superparamagnético, que arroja patrones desordenados (paramagnéticos) a temperaturas para las cuales se esperaría un comportamiento magnético ordenado.

El espectro experimental representa, la envolvente de la superposición de los espectros individuales (subespectros) de todos los entornos de hierro distintos contenidos en la muestra en estudio, y el área de cada subespectro es proporcional a la fracción en volumen de ese entorno particular en la muestra.

Las mediciones Mössbauer, se llevaron a cabo en un espectrómetro convencional en geometría de transmisión con aceleración constante, utilizando una fuente de Co^{57} en matriz de Rh. Los barridos fueron realizados en el rango de velocidades entre -10 y 10 mm/s a temperatura ambiente (RT). El ajuste de los espectros obtenidos se realizó con el programa WinNormos [87]. Los valores de corrimiento isomérico (CI) están referidos al del Fe metálico.

Análisis del EMC

El análisis del EMC indirecto se realizó mediante un programa desarrollado en Python, para lograr el análisis de aproximadamente 23 curvas por muestra. A continuación, se describen los pasos implementados en el programa para el procesamiento de los datos experimentales:

Lectura de Datos: Los datos de magnetización (M), temperatura (T) y campo magnético (H) se importaron desde archivos de texto utilizando la biblioteca **pandas**.

Cálculo del Cambio de Entropía Magnética: Se utilizó la ecuación de Maxwell para calcular el cambio de entropía magnética (ΔS):

$$\Delta S_M = \int_{H_1}^{H_2} \left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_H dH$$

Este cálculo se realizó numéricamente utilizando la biblioteca numpy, siguiendo los pasos:

1. **Interpolación de Datos:** Se realizó la interpolación de los datos de magnetización y campo magnético para obtener una curva continua que permitiera un análisis más detallado.
2. **Cálculo de la Derivada:** Se calculó la derivada de la magnetización respecto a la temperatura para cada punto de datos, utilizando métodos numéricos.

3. **Integración Numérica:** Se llevó a cabo la integración numérica de la derivada utilizando la función **cumtrapz** de la biblioteca **scipy**, para obtener el cambio de entropía magnética.

Almacenamiento de Resultados: Los resultados del cambio de entropía magnética se guardaron en archivos CSV para su posterior análisis.

Capítulo III

3. Estudio del Efecto Magnetocalórico (EMC) en los nanomateriales de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$

En este capítulo nos centraremos en explorar el EMC en nanoestructuras de perovskitas de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ (LSCO), una familia de materiales con propiedades magnéticas notables. El EMC representa un fenómeno de gran interés desde su descubrimiento en 1977, debido a su potencial para el enfriamiento de sistemas mediante la aplicación de un campo magnético externo [13]. Éste ha sido considerado como una alternativa prometedora a los sistemas de refrigeración convencionales, con la ventaja de mejorar la eficiencia energética y reducir el impacto ambiental, al eliminar partes móviles de los dispositivos y utilizar materiales menos nocivos para el ambiente. Sin embargo, su aplicación práctica requiere comprender a fondo cómo afectan diferentes factores, como el tamaño del material que tiene este EMC y a qué temperaturas se da este fenómeno.

A partir del descubrimiento del EMC, la comunidad científica tuvo como objetivo investigar diversos materiales que cumplieran con las siguientes características: de fácil adquisición, con valores de T_C cercanas a la temperatura ambiente, valores ΔS altos y que estos valores de ΔS se den en grandes rangos de temperatura. Algunos de los materiales que cumplieron con estos objetivos fueron los materiales tipo perovskita ABO_3 , presentando valores de EMC grandes en rangos de temperaturas cercanas a la temperatura ambiente [2]. En tal sentido, surgió la idea de investigar el LSCO que es un material tipo perovskita ABO_3 y presenta un comportamiento magnético que ha sido objeto de estudios previos, mostrando características que coinciden con posibles valores de EMC grandes, así como lo son sus curvas de magnetización $M(H)$ saturadas a campos de 30.000 Oe, con campos coercitivos chicos, y temperatura de transición cercanas a la temperatura ambiente entre los 240,5 K y 242 K [55,56].

Las propiedades físicas y químicas de los materiales están intrínsecamente ligadas a su tamaño. A medida que en al menos una dimensión éste se reduzca a la escala nanométrica (del orden de 10^{-9} m), los efectos de tamaño y superficie serán significativos, dando lugar a variaciones sustanciales en las propiedades de los nanomateriales (nanohilos, nanopartículas, films, entre otros). Este fenómeno no solo constituye un campo de estudio interesante sino que también abre perspectivas fundamentales para el diseño y la manipulación de materiales con propiedades específicas y controladas. En este contexto, nos enfocaremos en las nanopartículas de LSCO, cuyo comportamiento magnético ha sido objeto de estudios previos en los que se ha observado que, al reducir el tamaño de las partículas, se pueden inducir cambios significativos en sus propiedades magnéticas y térmicas, lo que podría tener un impacto directo en el EMC. Además, la composición de estas nanopartículas, con una relación La-Sr de 60-40 en el sitio A de la perovskita, sugiere un potencial FM prometedor, según estudios anteriores en cobaltitas similares [18].

Por consiguiente, nos interesa comprender la relación entre las propiedades magnéticas observadas y la estructura subyacente del material, incluida la presencia de valencia mixta y estados de espín complejos. Para ello, hemos empleado dos métodos para modificar el tamaño de las partículas de LSCO: primero, usando dos tamaños de poros con el método de síntesis de mojado de poros, para controlar por confinamiento la formación de las nanoestructuras, y segundo aplicando dos tratamientos térmicos específicos. El objetivo de este capítulo, es investigar cómo estas variaciones en el tamaño de las partículas afectan la magnetización, el EMC y la temperatura de transición de fase de las muestras.

Sección Experimental

Para este capítulo se sintetizaron 4 muestras de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$, siguiendo el método de mojado de poros detallado en el Capítulo II. Se variaron 2 parámetros de interés: el diámetro medio de poro y el tratamiento térmico (Tabla 3.1). Se estudiaron 2 diámetros medios de poro, de 200 nm y 800 nm. Y se realizaron 2 tratamientos térmicos de 800°C y 1000°C.

Nombre de la muestra	Tamaño de poro	Temperatura del tratamiento térmico
C2T1	200 nm	800°C
C2T2	200 nm	1000°C
C8T1	800 nm	800°C
C8T2	800 nm	1000°C

Tabla 3.1. Descripción de las muestras LSCO obtenidas a partir de las variaciones de tamaño del poro en el método de síntesis de mojado de poros y los dos tratamientos térmicos aplicados.

Resultados y discusión

En esta sección se analiza la estructura cristalina de muestras de LSCO empleando difracción de rayos X (conducida en el difractómetro descrito en el capítulo 2). No obstante, muestras similares han sido previamente estudiadas por Belén Vigna empleando radiación sincrotrón [88]. Los resultados propios serán complementados con aquellos obtenidos previamente. En la Figura 3.1, se presentan los patrones de difracción correspondientes a las cuatro muestras de LSCO, comparando estos patrones con la base de datos ICSD y la PDF-2, se determinó que todas las muestras tienen una predominantemente presencia de la estructura cristalina del tipo perovskita romboédrica, asociada al grupo espacial $R\bar{3}c$ [56]. Las muestras mayoritariamente son romboédricas y también se pudo observar la presencia de una fase cúbica, lo que sugiere algún tipo de distorsión de la estructura, en ciertos casos de la bibliografía se reporta la presencia de la fase cúbica. Tal es el caso de Petrov et al. que informa de esta transición de fases romboédrica-cúbica a una temperatura de aproximadamente 590 K (316,85 °C) [89], si comparamos con nuestro caso podemos esperar que la relación de fase romboédrica y cúbica sea distinta, ya que se realizó un tratamiento térmico de 800 °C y 1000 °C mayor a 316,85 °C que es la temperatura de transición que se reporta en la literatura.

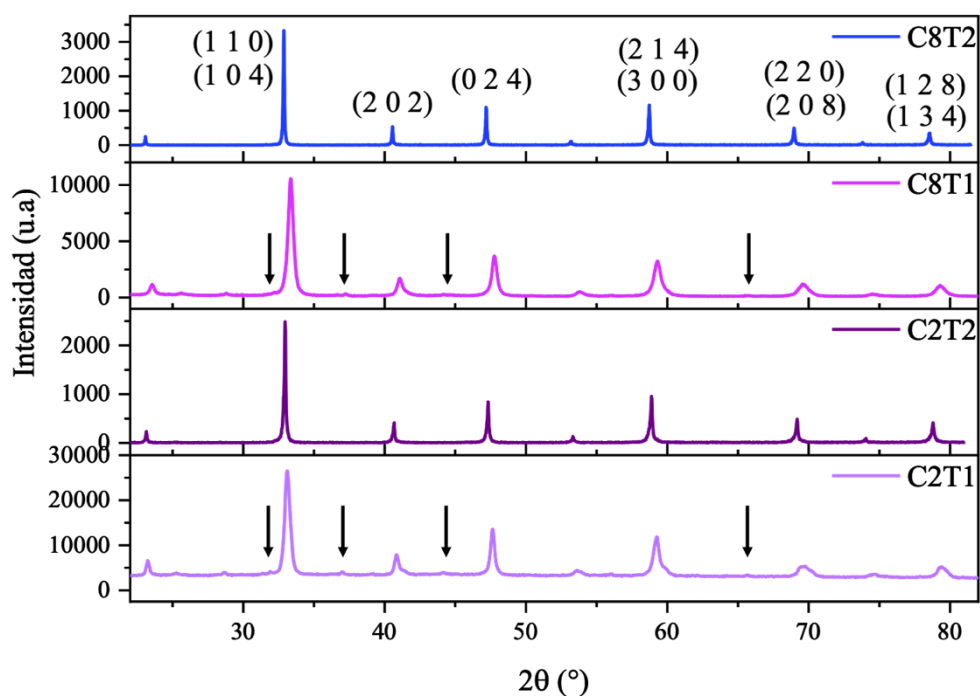


Figura 3.1. Patrones de difracción de rayos-X de las muestras C2T1, C2T2, C8T1 y C8T2, donde las flechas indican las impurezas observadas.

Cabe señalar, que las muestras calcinadas a 800 °C (C2T1 y C8T1) muestran picos de baja intensidad (indicados con flechas) que no corresponden con las fases esperadas del compuesto de interés, es decir, la fase romboédrica y la fase cúbica del $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$. Aunque no se lograron identificar completamente estas impurezas, los picos adicionales se compararon con difractogramas teóricos y bibliografía, lo que sugiere la posible presencia de CoO [56].

Por la coexistencia de fases, ahora apelaremos a los resultados anteriormente obtenidos con radiación sincrotrón, ya que ésta permite resolver detalles que serían inaccesibles con un difractómetro de laboratorio. En la Figura 3.2 está subdividida en a, b, c y d, en donde se incluye una ampliación de la región de $2\theta = 79\text{-}84^\circ$, la cual resulta crucial para discernir entre las fases romboédrica y cúbica, o incluso para identificar una posible mezcla de ambas, dado que presentan características distintivas. En el caso de la fase cúbica, esta región debería estar dominada por un único pico simétrico, mientras que para la fase romboédrica se observaría un doblete [88,90].

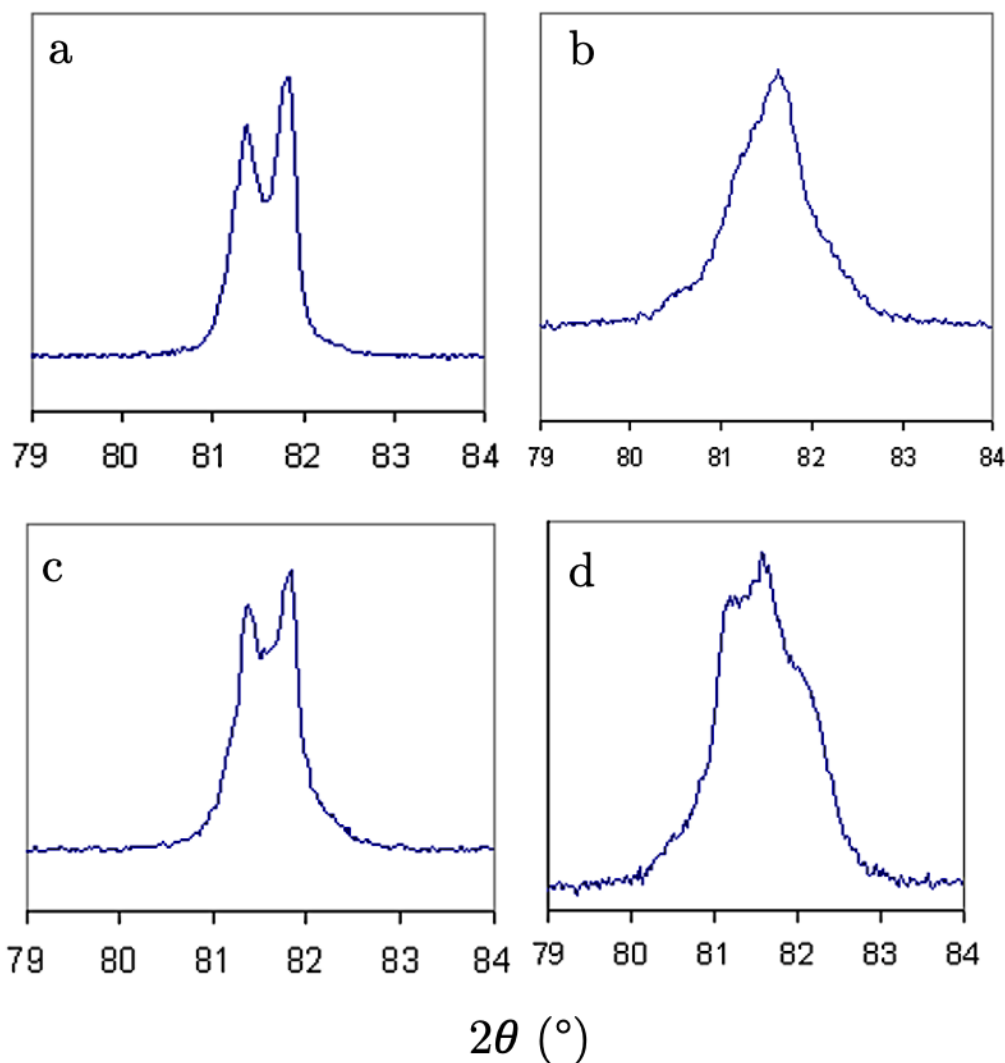


Figura 3.2. Detalle del pico a alto ángulo para las muestras a) C8T2, b) C8T1, c) C2T2 y d) C2T1 medidas en la línea XPD del LNL5 [88,91].

En las muestras sometidas a una temperatura de 800 °C (C2T1 y C8T1), la distinción del desdoblamiento del pico característico de la fase romboédrica resulta menos evidente en comparación con aquellas calcinadas a 1000 °C. Sin embargo, la notable asimetría y la amplitud del pico sugieren la existencia de una mezcla con un porcentaje apreciable de la fase cúbica. Para la identificación de las fases presentes, la determinación de sus proporciones relativas y la obtención de los correspondientes parámetros de red, nos centramos exclusivamente en aquellas muestras que no manifestaron impurezas, es decir, las muestras tratadas con 1000 °C, C2T2 y C8T2.

Muestra	Contenido de cada fase (%)		Parámetros de Celda (Å)		Tamaño de Cristalita (nm)	Diámetro (nm)	Tamaño de partícula (nm)
	Cúbica	Romboédrica	Cúbica	Romboédrica			
C2T1	-	-	-	-	50 ± 1	93 ± 11	-
C2T2	15,5 ± 0,4	84,5 ± 0,8	a = 3,8317± 0,0001	a = 5,4327± 0,0001 c = 13,2101± 0,0003	53 ± 2	135 ± 13	-
C8T1	-	-	-	-	42 ± 1	622 ± 50	50 ± 11
C8T2	9,63 ± 0,04	90,37 ± 0,9	a = 3,8317± 0,0001	a = 5,4329± 0,0001 c = 13,2153± 0,0003	56 ± 2	646 ± 48	73 ± 17

Tabla 3.2. Parámetros obtenidos de XPD usando Rietveld [88] y parámetros de morfología obtenido por SEM.

El refinamiento de Rietveld de los datos de difracción de polvo de rayos X (XPD) ha permitido precisar el contenido relativo de las fases cristalinas y los parámetros de red para ambas muestras, como se detalla en la Tabla 3.2 [88,91]. La confirmación de la presencia de una fracción minoritaria de la fase cúbica en ambas muestras se respalda mediante la obtención de los parámetros de red específicos para cada fase cristalina. Además, se logró determinar el tamaño de cristalita por la ecuación de Scherrer para cada muestra, obteniendo como resultado para las muestras C2T2 y C8T2 tamaños de cristalita de 53 nm y 56 nm respectivamente y para las muestras C2T1 y C8T1 de 50 nm y 42 nm.

Si el tamaño de cristalita es alrededor de 50 nm, es probable que el tamaño de partícula sea mayor. Para obtener este tamaño de partícula promedio y conocer la morfología de todas las muestras, se realizó un estudio de microscopía de barrido (SEM). Este análisis no es propio de esta tesis sino que corresponde al estudio de la tesis de Belén Vigna y se incluye en esta sección por completitud [88,91]. En la Figura 3.3 se observan las micrografías de todas las muestras LSCO, en estas figuras se pueden distinguir claramente dos morfologías diferentes: en las Figura 3.3.a y Figura 3.3.c, se puede ver

una estructura con forma de hilo correspondiente a las muestras sintetizadas con membranas poliméricas de 200 nm (C2T2 y C2T1), la Figura 3.3.b y la Figura 3.3.d presentan una morfología tubular que designaremos como nanotubos, estas muestras fueron sintetizadas con membranas poliméricas de 800 nm (C8T2 y C8T1).

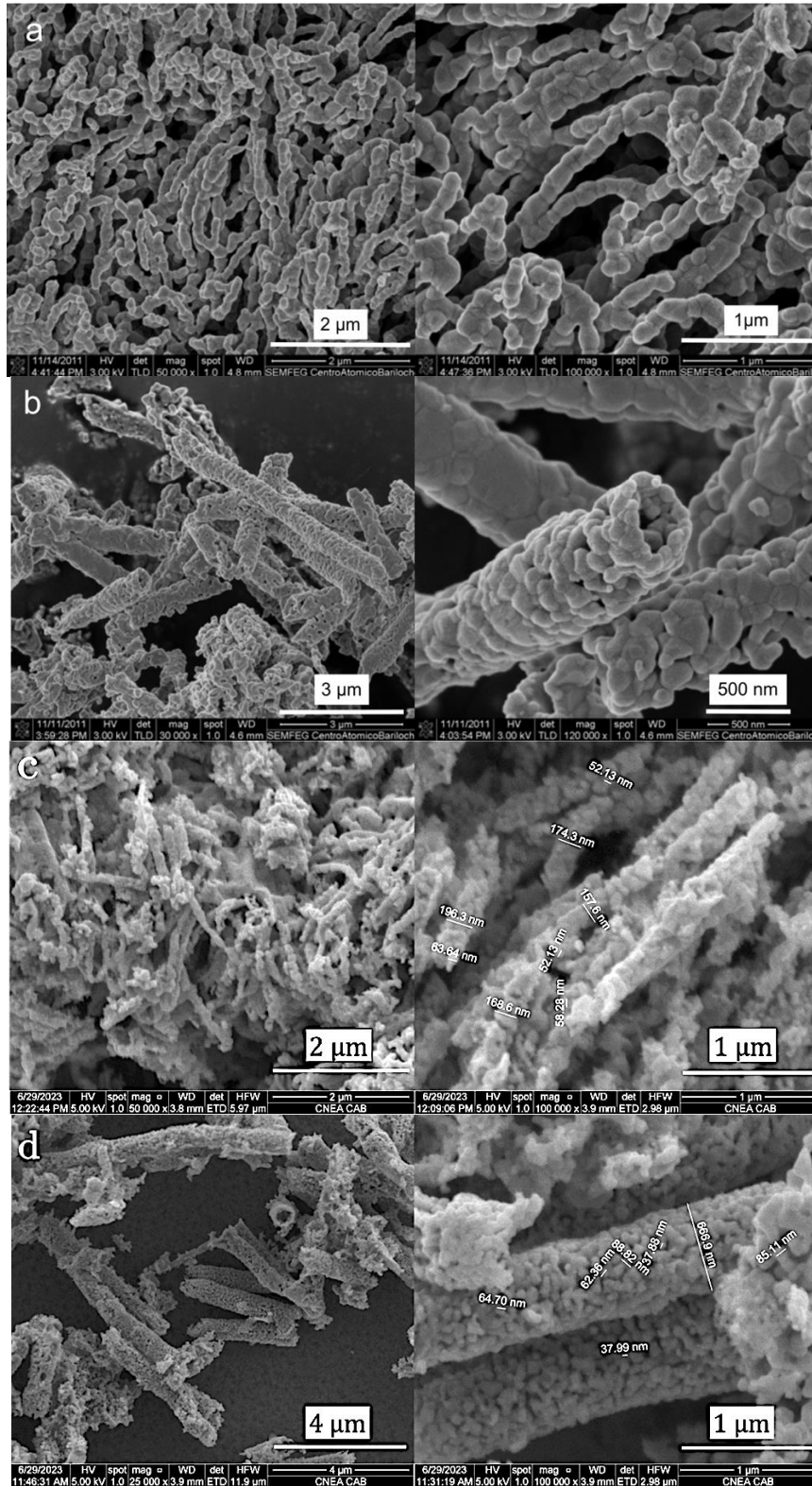


Figura 3.3. Micrografías SEM de las muestras a. C2T2, b. C8T2, c. C2T1, d. C8T1.

Analizando el origen de la formación de nanohilos o nanotubos, se notó que sólo las muestras C2T1 y C2T2 tienen formación de nanohilos. Esto se le atribuye a la formación de la partícula en confinamiento con dependencia al tamaño de poro de 200 nm. El aumento del tamaño de partícula de C2T2 comparado con C2T1, se debe al crecimiento de grano experimentado por la muestra durante la calcinación a una mayor temperatura. En contraste con las muestras C8T1 y C8T2 que se sintetizaron a partir de membranas poliméricas con tamaño de poro de 800 nm, las partículas se fusionan formando una pared tubular, pues tienen más espacio de crecimiento, observándose que el espesor de la pared depende del tratamiento térmico aplicado.

Al comparar los diámetros de las muestras C8T1 y C8T2, donde se observa que el diámetro interno de las C8T1 es mayor que el de C8T2, se ve que cuando se aplica un tratamiento térmico más bajo, hay un menor crecimiento de las partículas que conforman la pared del nanotubo. Es importante destacar que en estas paredes hay espacios que parecen vacíos, esto se debe a las morfologías irregulares que las partículas muestran en todos los casos, por lo que hay una gran distribución de tamaños medios para las mismas. También se puede resaltar que el tratamiento térmico en todos los casos favorece el crecimiento a lo largo del eje z.

El análisis detallado de las micrografías SEM, determinó el diámetro promedio de las nanoestructuras LSCO que se presentan en la Tabla 3.2. Para los nanohilos de la C2T2 se obtuvo un diámetro promedio de (135 ± 13) nm, mientras que para la muestra C2T1 es de (93 ± 11) nm. Estos valores reflejan el tamaño promedio de las partículas observadas dentro de los nanohilos, formándolos una partícula tras otra. Por otro lado, los nanotubos C8T2 presentaron un diámetro promedio de (646 ± 48) nm, con un tamaño de partícula de (73 ± 17) nm, mientras que los C8T1 exhibieron un diámetro de (622 ± 50) nm y un tamaño de partícula de (50 ± 11) nm. Es importante señalar que el tamaño promedio de las partículas observadas para las muestras sintetizadas con membranas poliméricas de 800 nm, está en el orden del espesor de la pared de los nanotubos.

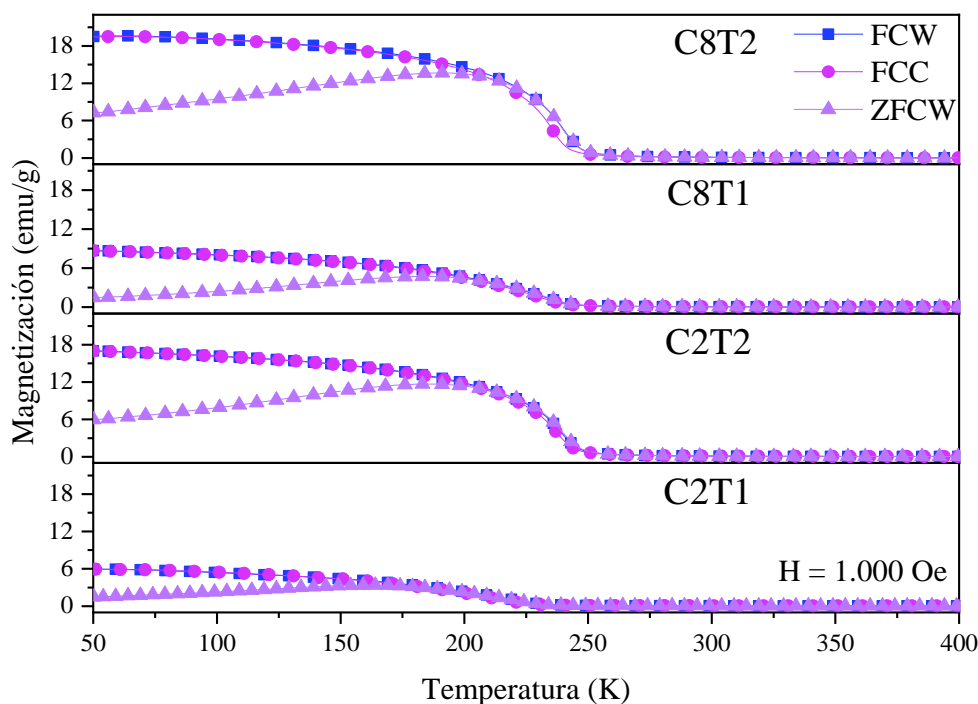


Figura 3.4. Curvas M(T) medidas sin campo ZFC y con campo FCC y FCW (1.000 Oe) para las muestras C2T1, C2T2, C8T1 y C8T2.

Con la idea de estudiar cómo afecta el tamaño en las propiedades magnéticas, realizamos el estudio del comportamiento magnético con el magnetómetro de muestra vibrante (VSM). Se estudió cómo es el comportamiento magnético en función de la temperatura, los cuales se muestran en la Figura 3.4, encontrándose los gráficos correspondientes a la magnetización en los modos de enfriamiento sin campo magnético (ZFC), enfriamiento con campo magnético aplicado (FCC) y calentamiento con campo magnético aplicado (FCW). Para realizar estas curvas se aplicó un campo magnético de 1.000 Oe, elegido porque el campo coercitivo es de este orden en la mayoría de las muestras medidas por debajo de una temperatura de 150 K. Esta T, a su vez, está debajo de la temperatura de transición observada en la Tabla 3.3, con el fin de estudiar lo que sucede antes del ordenamiento de los momentos magnéticos en el material.

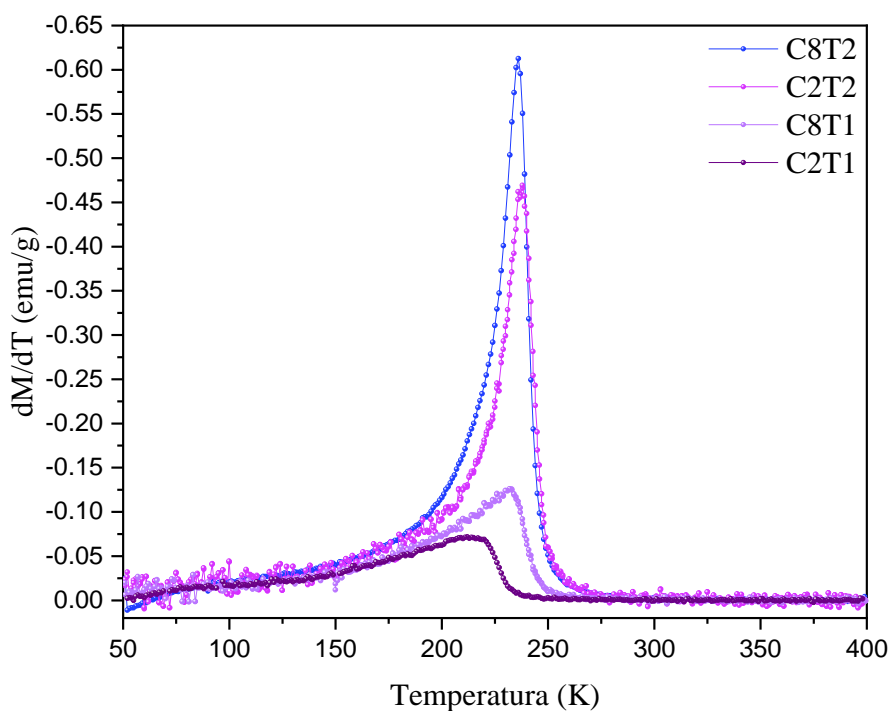


Figura 3.5. Derivada de la Magnetización en función de la Temperatura de la curva FCC mostrada en la Figura 3.4 a 1.000 Oe para las muestras C2T1, C2T2, C8T1 y C8T2.

En la Figura 3.4 se observa una transición de un estado paramagnético a uno ferromagnético al enfriar todas las muestras, con la diferencia que en las muestras con tamaños de partícula más grandes como las C8T2 y C2T2, se obtienen magnetizaciones mayores que para las muestras C8T1 y C2T1. Por otro lado, se puede observar una clara separación de la curva ZFC, que es señal de un bloqueo en los momentos magnéticos de la muestra, pudiéndose identificar una temperatura de bloqueo (T_B) para todas las muestras. Los valores de las T_B se obtuvieron usando como criterio el punto de separación de la curva ZFC de la FCC. Todos los valores rondan los 200 K, observándose temperaturas muy similares para las muestras C2T2 y C8T2.

La motivación principal para estudiar la variación del tamaño de partícula del mismo compuesto, era conseguir el material más adecuado del compuesto que presente un efecto magnetocalórico a temperatura ambiente. Para esto, necesitamos que la T_C del material se encuentre alrededor de los 300 K. La misma se obtuvo por distintos métodos, en uno de ellos la T_C corresponde al máximo de la derivada de la magnetización de la curva FCC,

medida a 1.000 Oe, en función de la temperatura para cada material, mostrados en la Figura 3.5. Los valores de T_C más grandes fueron obtenidos para las muestras con diámetros de nanotubo y nanohilo más grande, o que tienen tamaños de partícula más grande. Se pudo apreciar que hay un cambio más brusco o rápido en la muestra C8T2, este cambio se va haciendo más paulatino o lento a medida que el tamaño de partícula o diámetro de nanohilo y nanotubo disminuye.

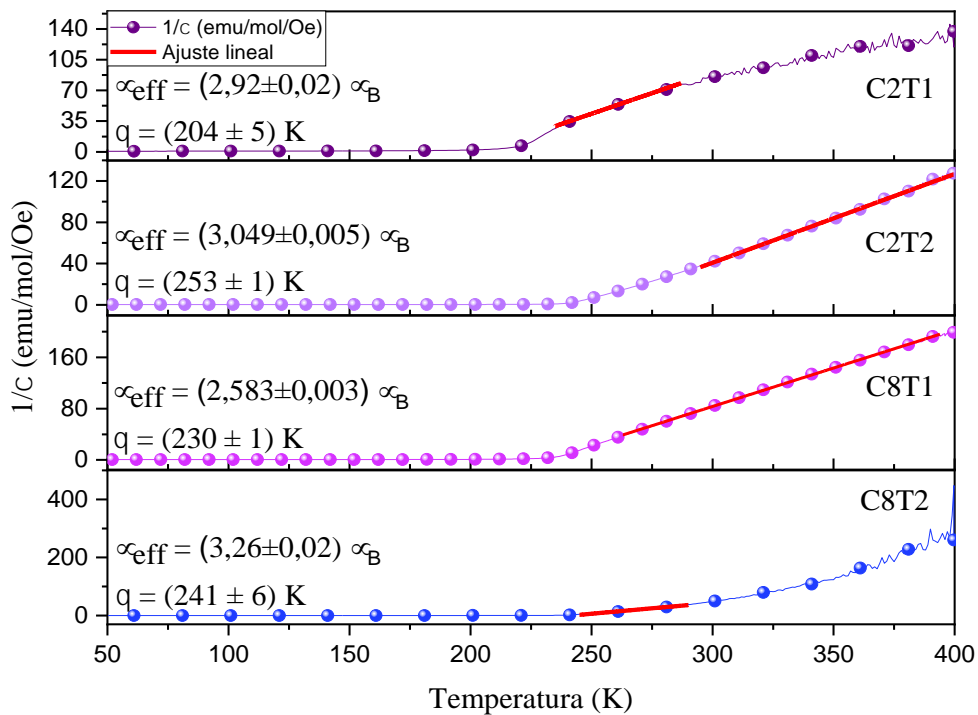


Figura 3.6. Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura obtenida a partir de la curva FCC a 1.000 Oe para las muestras C2T1, C2T2, C8T1 y C8T2.

Otro método estudiado para la obtención de la temperatura de transición, es el cálculo de la temperatura de Curie θ que está asociada a la T_C . Se calcula a partir de la inversa de la susceptibilidad $1/\chi$, la cual es obtenida dividiendo 1 entre la Magnetización (emu/mol) y luego multiplicando por el campo, las curvas obtenidas se muestran en la Figura 3.6. Cuando se obtiene la curva se realiza un ajuste lineal a altas temperaturas, asumiendo la ley de Curie-Weiss (CW) $\chi = C/((T - \theta))$, donde C es la constante de Curie y relacionando CW con $1/\chi$ obteniéndose una expresión correspondiente a una recta. Sustituyendo la pendiente y la ordenada al origen, se calculó el valor de θ para cada

muestra, los cuales concordaron con los obtenidos usando la derivada de la magnetización de la curva FCC en función de la temperatura.

De esta curva se puede obtener el momento paramagnético efectivo experimental, el mismo, se calcula utilizando la expresión $\mu_{eff}^{exp}(\mu_B) = \left(\frac{3Ck_B}{N_a\mu_B^2}\right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{8C}$ [1], donde N_a es el número de Avogadro, k_B es la constante de Boltzmann y C se puede obtener a partir de la curva ajustada. Los valores de los momentos magnéticos efectivos obtenidos se muestran en la Tabla 3.3.

Estudiando los valores experimentales calculados para cada muestra, se puede observar que para la muestra C2T1 el momento magnético es de $(2,92 \pm 0,01) \mu_B$, siendo cercano al momento magnético atómico teórico esperado para el cobalto, que es de +3. Para la muestra C8T1 se obtuvo un valor de $(2,583 \pm 0,003) \mu_B$, concordando con una valencia mixta teórica entre +2 y +3. Por último, para las muestras con tratamiento térmico más alto (1.000 °C), en el caso de la muestra C2T2 se obtuvo un valor de $(3,049 \pm 0,005) \mu_B$ que es cercano al momento magnético atómico teórico +3; para la muestra C8T2 existe una gran posibilidad de que tenga valencias mixtas donde haya presencia de cobaltos con valencia +3 y +4, porque, para ésta se obtuvo un valor de $(3,26 \pm 0,02) \mu_B$.

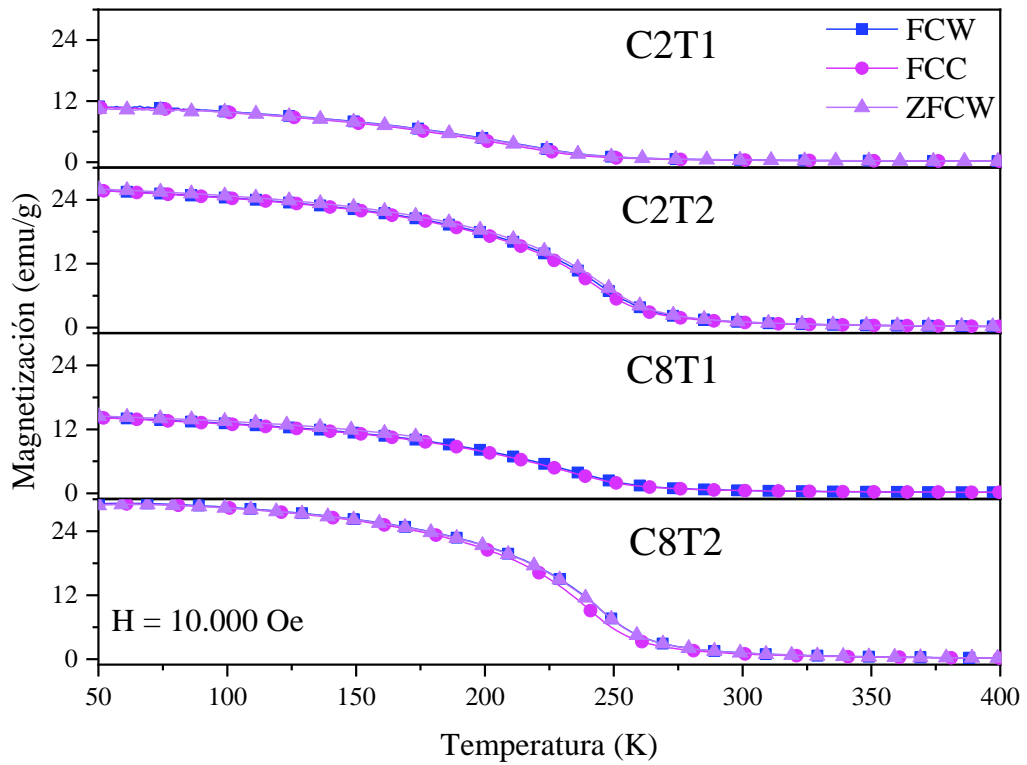


Figura 3.7. Curvas M(T) medidas sin campo ZFC y con campo FCC y FCW (10.000 Oe) para las muestras C2T1, C2T2, C8T1 y C8T2.

En la Figura 3.7, se muestran las curvas ZFC, FCC y FCW en función de la temperatura a un campo mucho mayor que el campo coercitivo (10.000 Oe), observándose que en todas las muestras los momentos magnéticos se alinean o se magnetizan en su totalidad (desbloqueándose el sistema), produciéndose una magnetización más alta con un incremento de aproximadamente del 30 %.

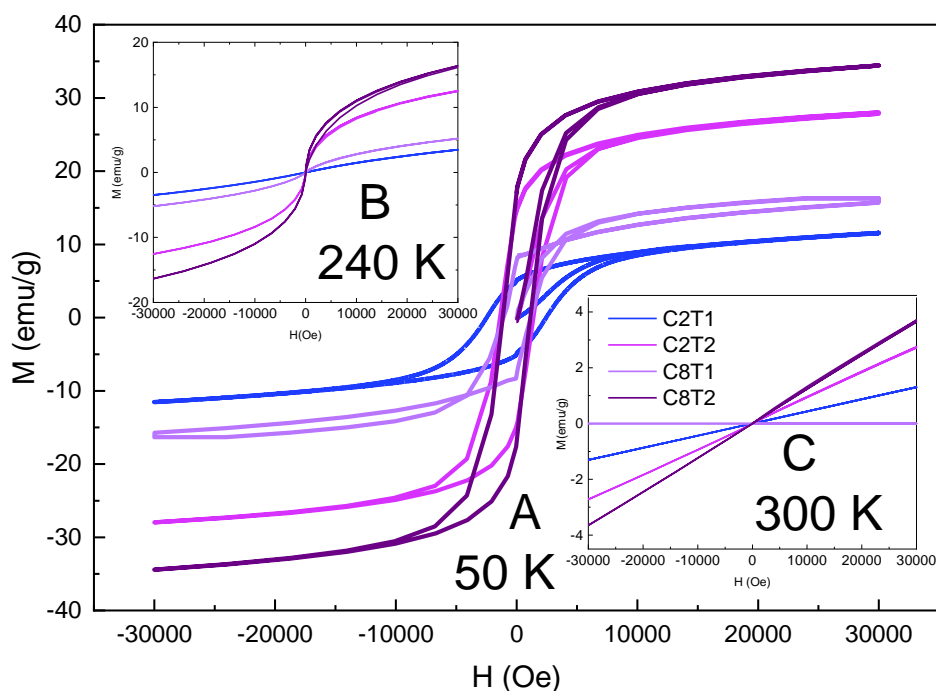


Figura 3.8. Curvas de Magnetización en función del campo magnético de las muestras C2T1, C2T2, C8T1 y C8T2 a diferentes temperaturas: a. 50 K , b. 240 K y c. 300 K.

Continuando con el estudio del comportamiento magnético en la Figura 3.8, se muestran las mediciones de curvas M vs H a temperaturas de 50 K (a), 240 K (b) y 300 K (c), con variación del campo magnético desde 30.000 Oe hasta -30.000 Oe para las muestras C2T1, C2T2, C8T1 y C8T2. Las temperaturas seleccionadas para estudiar las muestras concuerdan con 3 puntos donde es interesante estudiar la magnetización, elegidos a partir de lo observado en las curvas $M(T)$ en la Figura 3.4. Estos 3 puntos de interés están ubicados donde hay una transición, a temperatura ambiente y a la más baja temperatura que se puede medir con el equipo que en este caso es en 50 K.

En todas las mediciones a 50 K, se observan bucles en los que por debajo de 5.000 Oe hay un aumento rápido de la magnetización. Y desde el punto de origen los valores de magnetización van en crecimiento hasta un punto cercano a 8.000 Oe, donde la velocidad de aumento de la magnetización disminuye y llega a una especie de meseta que culmina en los 30.000 Oe. En ninguna de las 4 muestras se observa una saturación total de las mismas, y en todas se observan campos coercitivos que van desde los 1123 Oe para la

muestra C8T2 hasta los 2469,09 Oe para C2T1. Las curvas que exhiben estas características se denominan *curvas de histéresis*.

Las curvas de magnetización que exhiben esta forma de ciclos de histéresis, son reportadas en la bibliografía como un claro indicio de un comportamiento ferromagnético. Estos llamados bucles de histéresis, presentan una mayor magnetización para las muestras con tratamiento térmico y tamaño promedio de partícula más grande (C2T2 y C8T2), tienen menores campos coercitivos, observándose estos valores en la Figura 3.9(b).

En las curvas se observa que las muestras a 30.000 Oe no alcanzan la saturación a ninguna temperatura, pero, se encuentran cerca de la misma en las curvas $M(H)$ medidas a 50 K, obteniéndose de éstas los valores de M_s , M_R y H_C , reflejados en la Tabla 3.3. Examinando los valores cercanos a la M_s , se observa que para la muestra C2T2 son ligeramente menores que los de C8T2, lo mismo se evidencia en los valores de M_R y H_C . Los datos obtenidos a 240 K (Figura 3.8(b)), revelan una disminución de aproximadamente el 50% en la M_s para todas las muestras en comparación con los valores a 50 K, es esperable que este decaimiento en los valores ocurra al aumentar la temperatura, pudiéndose apreciar una dependencia lineal que indica una transición magnética de un comportamiento FM a un comportamiento PM.

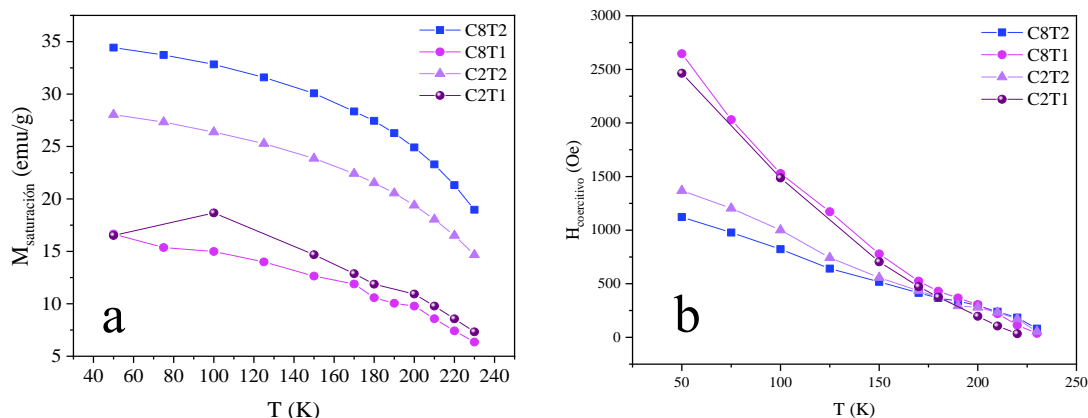


Figura 3.9. Valores de Magnetización de saturación M_s (a) y campo coercitivo H_C (b) en función de la temperatura para las muestras C2T1, C2T2, C8T1 y C8T2.

En la Tabla 3.3 se muestran los valores de M_S , M_R y H_C obtenidos para todas las muestras. Para las muestras C8T1 y C2T1 los resultados de M_S fueron de 15,72 emu/g y 11,53 emu/g respectivamente, siendo menores que los obtenidos para las muestras C2T2 y C8T2 que fueron de 28,04 emu/g y 34,43 emu/g. Considerando a los nanotubos y nanohilos como nanoestructuras, no se puede olvidar que el largo de éstos está en la escala de los micrones, pudiéndose comparar los valores obtenidos con algunos reportados en la literatura que están en la escala de los micrones. Tal es el caso, de los valores reportados por Saadoui et al. [68] que obtuvieron un tamaño de cristalita de 25,71 nm y un tamaño de partícula de 783 nm con valores de M_S de 32,44 emu/g, M_R de 22,33 emu/g y H_C de 238 Oe, comparando estos resultados se observa que los valores de M_S para las muestras C8T2 y C2T2 coinciden con los esperados en la literatura [92].

Muestra	M_S (emu/g) a 50 K	M_R (emu/g) a 50 K	H_C (Oe) a 50 K	θ (K)	$(T_B \pm 1)$ (K)	$\mu_{eff}^{exp} (\mu_B)$	T_C -derivada (K)
C2T1	11,53	5,17	2469,09	204 ± 5	192	$2,92 \pm 0,01$	212
C2T2	28,04	16,19	1382	253 ± 1	205	$3,049 \pm 0,005$	238
C8T1	15,72	8,46	2658	230 ± 1	198	$2,583 \pm 0,003$	231
C8T2	34,43	21,07	1123	241 ± 7	207	$3,26 \pm 0,02$	236

Tabla 3.3. Características magnéticas M_S , M_R , H_C y μ_{eff}^{exp} . Temperatura de transición T_C , Temperatura de Curie θ y Temperatura de bloqueo T_B de las muestras C2T1, C2T2, C8T1 y C8T2.

En el estudio de las curvas de magnetización en función del campo y en función de la temperatura Figura 3.5, Figura 3.6, y Figura 3.7, se puede ver, que en los materiales hay una transición magnética y para conocer el orden de esta transición, se usó el método de Arrot, mostrado en la Figura 3.10. En este caso, las pendientes de las cuatro muestras detalladas en la Tabla 3.4, son positivas, indicando una transición magnética de segundo orden, específicamente de PM a FM. Al respecto, se observan valores menores para las muestras más pequeñas en comparación con las más grandes, al realizar esta extrapolación. Los resultados de la T_C obtenida concordaron con los de la derivada de la

magnetización de la curva FCC en función de la temperatura, y con el obtenido de la inversa de la susceptibilidad, en la Tabla 3.3.

Muestra	T _c (K)	Pendiente (emu/gOe)
C2T1	210	$(9,08 \pm 0,03) \times 10^{-9}$
C2T2	240	$(3,74 \pm 0,04) \times 10^{-8}$
C8T1	220	$(4,06 \pm 0,04) \times 10^{-8}$
C8T2	230	$(2,15 \pm 0,06) \times 10^{-10}$

Tabla 3.4. Datos obtenidos a partir del arrot plot

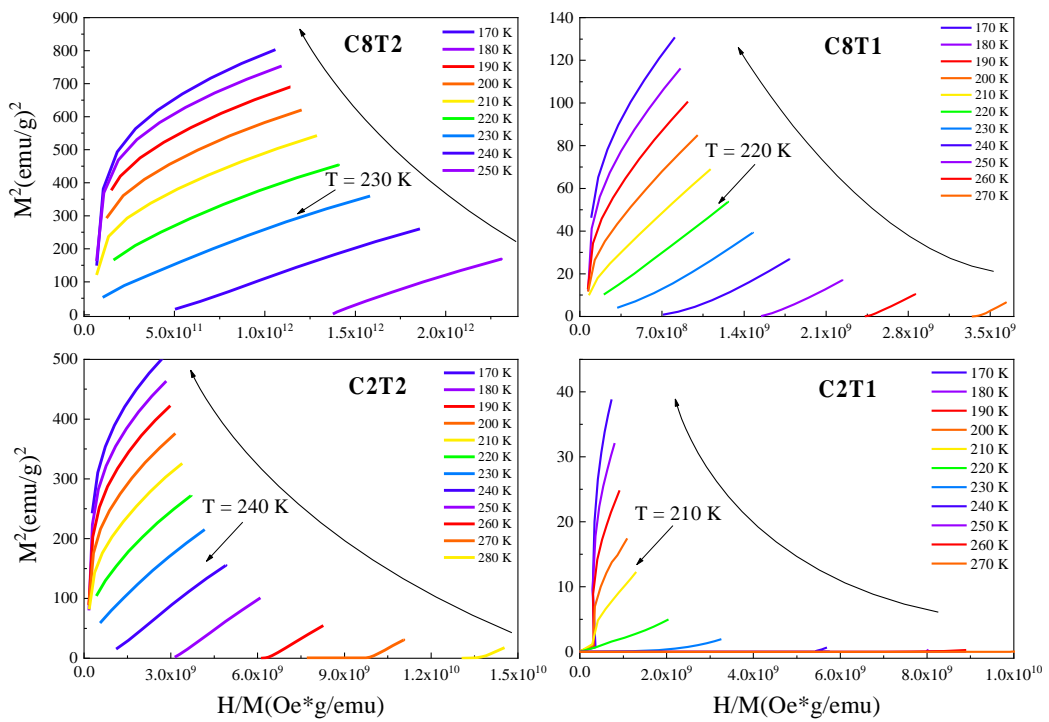


Figura 3.10. Curvas Arrot de las muestras C2T1, C2T2, C8T1 y C8T2.

Analizados los resultados obtenidos a partir de las curvas de magnetización en función del campo, y de la magnetización en función de la temperatura, se propuso estudiar el efecto magnetocalórico (EMC) de las muestras. La forma más común de conocer el EMC de un material es calculando el cambio isotérmico de la entropía magnética (ΔS_M). Este

cálculo, basado en la relación de Maxwell y su integración (ecuación (1.9)), fue explicado en la introducción (Véase

Efecto Magnetocalórico (EMC)). Partiendo de varias curvas de magnetización en función del campo magnético, medidas a diferentes temperaturas constantes, se calculó el ΔS_{Max} para distintos campos magnéticos, alcanzando un campo máximo de 30.000 Oe con el magnetómetro utilizado.

En el estudio de las características magnéticas observadas en la Tabla 3.3. Las muestras con un mayor tamaño de partícula tienen una mayor magnetización y temperatura de transición. Surge la siguiente interrogante, ¿cómo es el comportamiento magnetocalórico de las muestras analizadas?, para las cuales se obtuvieron los valores de entropía mediante la integración de los datos de magnetización $M(H)$ a diferentes campos magnéticos aplicados (10.000 Oe, 20.000 Oe y 30.000 Oe) para todas las muestras.

En la Figura 3.11 se observan las curvas de ΔS en función de la temperatura a los 3 campos mencionados, los resultados obtenidos de este gráfico se muestran en la Tabla 3.5. En todos los gráficos se observa que los valores de ΔS_{Max} para las muestras con tamaño de partícula mayores, son más grandes, alcanzando un valor de 1,13 J/(kgK), a una temperatura de 240 K para la muestra C8T2, notándose que este cambio en ΔS_{Max} ocurre a la misma temperatura para las 3 muestras con mayor tamaño de partícula (C8T2, C2T2 y C2T1). Esta temperatura se denomina T_{pico} , también, puede observarse un incremento de los valores del cambio en la entropía, a medida que aumentamos el campo magnético externo para todas las muestras.

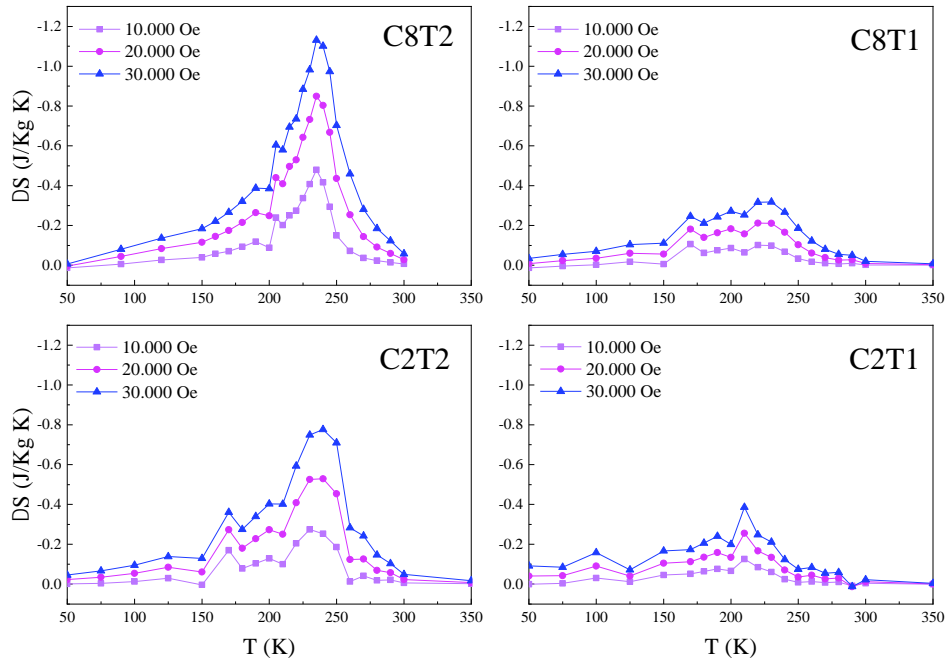


Figura 3.11. Cambio en la entropía en función de la temperatura con $H = 10.000$, 20.000 y 30.000 Oe para las muestras C2T1, C2T2, C8T1 y C8T2.

Si bien el ΔS_{Max} es un valor relevante, hay otro valor al que se le debe prestar atención, y este es el ancho del pico a media altura δF_{FWFM} , representando el rango de temperaturas en el cual se puede operar con la mitad del cambio de entropía máxima (Véase

Efecto Magnetocalórico (EMC)). Observando la Figura 3.12, se nota que las muestras con tamaño de partículas más grande como lo son C8T2 y C2T2, presentan un cambio en la entropía más grande y una T_{pico} cercana a la temperatura ambiente. Por otro lado, las muestras C8T1 y C2T1 poseen un rango de δF_{FWFM} más amplio con valores de ΔS_{Max} menores.

Si se hace un ejercicio para analizar el rendimiento, usando la mitad del valor del rango δF_{FWFM} sumado a T_{pico} , que indica el rango en el que el ΔS funcionaría en un dispositivo, para C8T1 se puede armar un dispositivo que funcione a 30.000 Oe entre 193 K y 287 K. Por su parte para C8T2 el dispositivo funcionaría al mismo campo pero en el intervalo de 214 K y 266 K. Teniendo un mejor rango de funcionamiento en el dispositivo C8T1 donde se sacrifica el máximo de ΔS por el rango δF_{FWFM} .

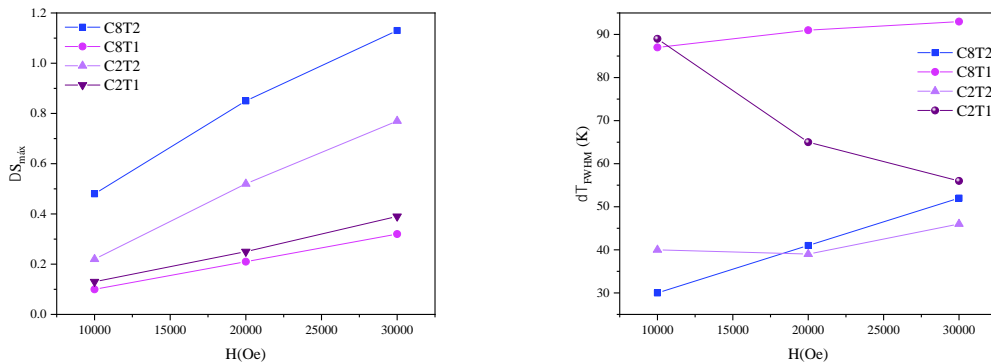


Figura 3.12. Máximo del cambio en la entropía y ancho de pico a media altura en función del campo para las muestras C2T1, C2T2, C8T1 y C8T2.

Muestra	T_{pico} (K)	δT_{FWHM} (K)	$-\Delta S_M^{Max}$ (J/Kg/K)	RCP (J/Kg)
C2T1	220	56 ± 1	$0,380 \pm 0,001$	22 ± 2
C2T2	240	46 ± 1	$0,770 \pm 0,001$	35 ± 4
C8T1	240	93 ± 1	$0,320 \pm 0,001$	30 ± 2
C8T2	240	52 ± 1	$1,130 \pm 0,001$	58 ± 5

Tabla 3.5. Parámetros obtenidos a partir del estudio del EMC a 30.000 Oe.

La forma de evaluar el rendimiento de los resultados de ΔS , es evaluando el poder de refrigeración relativo (RCP), usando los resultados de los valores de ΔS y el rango δF_{FWFM} . Los valores de RCP calculados para todas las muestras se representaron gráficamente en la Figura 3.13, donde se observan valores más altos para la muestra C8T2 y va decreciendo para el resto de las muestras, aparentemente por orden de tamaño de cristalita. Los valores de RCP incrementan a medida que se aumenta el campo magnético externo. Se concluye que el RCP depende del tratamiento térmico, teniendo valores mayores para las muestras tratadas a T2 seguidas por las muestras tratadas a T1. Esto también, se puede analizar como que a mayor tamaño de cristalita hay un RCP mayor.

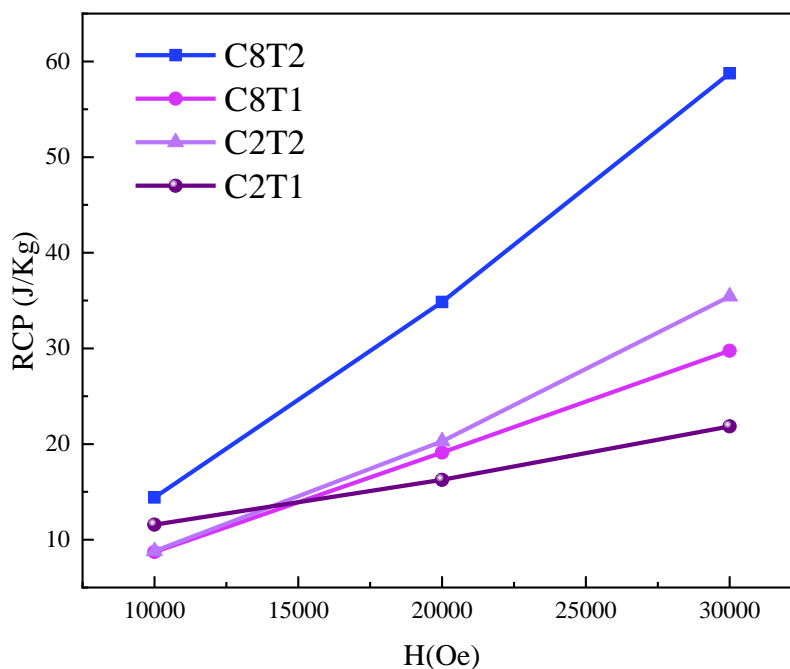


Figura 3.13. Poder de refrigeración relativo (RCP) en función del campo magnético para las muestras C2T1, C2T2, C8T1 y C8T2.

Conclusiones

En este capítulo, se estudia cómo se modifican el cambio en la entropía magnética (EMC) y las propiedades magnéticas del LSCO (cobaltitas), con el cambio del tamaño de poro y el tratamiento térmico. Se sintetizaron dos muestras por el método de mojado de poros, aplicándose dos tratamientos térmicos al par de muestras, obteniendo cuatro muestras C2T1, C2T2, C8T1 y C8T2.

En el estudio de DRX comparando la estructura de las muestras con lo reportado en la bibliografía, se observó que todas presentan una estructura perovskita cúbica con una fase romboédrica.

En el estudio SEM, se observaron formas de nanohilos para las muestras C2T1 y C2T2 con diámetros de (93 ± 11) nm y (135 ± 13) nm respectivamente, para las muestras con tamaño de poro más grande C8T1 y C8T2, se ven formas de nanotubo con diámetros de (622 ± 50) nm y (646 ± 48) nm.

En la caracterización magnética, para las curvas de magnetización en función del campo $M(H)$, en todas las muestras pueden verse curvas de histéresis características, con magnetizaciones de saturación con valores entre 34,43 emu/g para la muestra C8T2, y de 11,53 emu/g para la muestra C2T1, con campos coercitivos menores a 2500 Oe. De las curvas Arrot se obtuvieron pendientes positivas para todas las muestras, corroborando una transición magnética de segundo orden.

A partir de las curvas de $M(T)$, se obtuvieron las T_C para todas las muestras. En las muestras C2T2, C8T1 y C8T2 el valor de la T_C fue de 238 K, y para la muestra C2T1 se observó una T_C menor de 212 K. Aunque se partió del mismo compuesto, se pueden apreciar los cambios en la M_S , el H_C y T_C .

Con respecto al EMC, se notó que el cambio de $\Delta S_{\text{máx}}$ disminuye en función del tamaño de cristalita, siguiendo el orden de $C8T2 > C2T2 > C2T1 > C8T1$, teniendo valores de 1,13 J/Kg/K, 0,77 J/Kg/K, 0,38 J/Kg/K y 0,32 J/Kg/K, respectivamente. Comparando el orden anterior, con el comportamiento de los valores en el RCP de las muestras C8T1 y C2T1, se invierte el orden motivado a la relación de la curva con el ancho del pico, quedando $C8T2 > C2T2 > C8T1 > C2T1$, donde C8T1 tiene un mejor rendimiento que C2T1.

Capítulo IV

4. Estudio del Efecto Magnetocalórico (EMC) en los nanomateriales de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$

En el capítulo anterior, se profundizó el análisis y la caracterización de nanoestructuras de perovskitas LSCO. En éste se estudiará la perovskita $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ (LSFO), la cual tiene relevancia por su potencial para comprender y manipular sus propiedades magnéticas, con implicaciones significativas en dispositivos electrónicos y magnéticos. Aunque la investigación sobre LSFO es limitada en comparación con otros sistemas, estudios previos sugieren comportamientos magnéticos intrigantes, como el orden antiferromagnético y transiciones de tipo Spin Glass [93]. Explorar a fondo estas características es esencial para su aplicación tecnológica en dispositivos de refrigeración.

El objetivo es comprender la relación entre las propiedades magnéticas y la estructura del material, considerando la valencia mixta y los estados de espín complejos. Se sintetizaron los materiales de LSFO por el método de mojado de poros, el mismo método usado anteriormente para las muestras de LSCO. Las muestras LSFO se sintetizaron usando dos tamaños de poro para propiciar el confinamiento de las nanoestructuras, uno de 200 nm y otro de 800 nm, aplicándose un sólo tratamiento térmico de 1.000 °C. En este capítulo, se analizará cómo los factores estructurales afectan a las propiedades magnéticas, en particular al efecto magnetocalórico.

Resultados experimentales y discusión

Se sintetizaron dos muestras de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$, siguiendo el mismo método de síntesis que en las muestras anteriores, con la diferencia de que se mantuvo agitación magnética durante 10 minutos. En este caso sólo se varió un parámetro, el diámetro medio de poro. Las características de las muestras a estudiar se detallan en la Tabla 4.1.

Nombre	Tamaño de poro (nm)	Tratamiento Térmico (°C)
F2T2	200	1000
F8T2	800	1000

Tabla 4.1. Descripción de las muestras LSFO

Se realizaron mediciones de difracción de rayos X (DRX) de polvo, para estudiar la estructura de las muestras. En la Figura 4.1 se presentan los patrones de difracción correspondientes a las muestras de LSFO de 200 nm y 800 nm. En ambos difractogramas se lograron indexar los picos con mayor intensidad observados, los cuales corresponden a la estructura cristalina del tipo perovskita romboédrica, asociada al grupo espacial $R\bar{3}c$, la fase romboédrica es una distorsión de la fase cúbica en las perovskitas, obteniéndose a partir de la ficha cristalográfica del compuesto reportada por Qing, et al. [57]. Estos picos tienen mayor intensidad entre los ángulos de difracción 20° a 45° , coincidiendo con los picos reportados para la hematita (Fe_2O_3) [94]. La aparición de hematita se ha reportado en tratamientos térmicos a altas temperaturas en la síntesis del LSFO.

Los patrones de difracción obtenidos se compararon con patrones reportados en la base de datos ICSD y PDF-2, determinándose una predominante presencia de la estructura cristalina del tipo perovskita romboédrica, asociada al grupo espacial $R\bar{3}c$ [57]. La perovskita exhibe una fase cúbica y una romboédrica, lo que sugiere algún tipo de distorsión de la fase cúbica, en ciertos casos de la bibliografía se reporta la presencia de estas fases, y detallan que esta distorsión se debe a las vacantes de oxígeno y la oxidación del hierro presentada a medida que se agrega más estroncio en la muestra [57].

Es importante señalar que ambas muestras presentan tres picos con intensidades chicas con respecto a la intensidad de los picos principales, que no se corresponden con las fases del compuesto de interés, es decir, la fase romboédrica y cúbica del LSFO. A pesar de que la identificación completa de estas impurezas aún no se ha logrado, los picos adicionales se pudieron comparar con difractogramas teóricos y con bibliografía que reporta la aparición de impurezas, pudiéndose tener indicios de la presencia mínima de Fe_2O_3 (hematita).

A partir del difractograma y usando la ecuación de Scherrer (2.3), se calculó el tamaño promedio de cristalitas para F2T2 y F8T2, dando como resultado tamaños de $(38,8 \pm 0,8) \text{ nm}$ y $(30,9 \pm 0,5) \text{ nm}$ respectivamente. Si bien el tratamiento térmico es el mismo para ambas muestras, hay una variación en el tamaño de las cristalitas, probablemente debido al tamaño de poro que confinó la síntesis del nanomaterial.

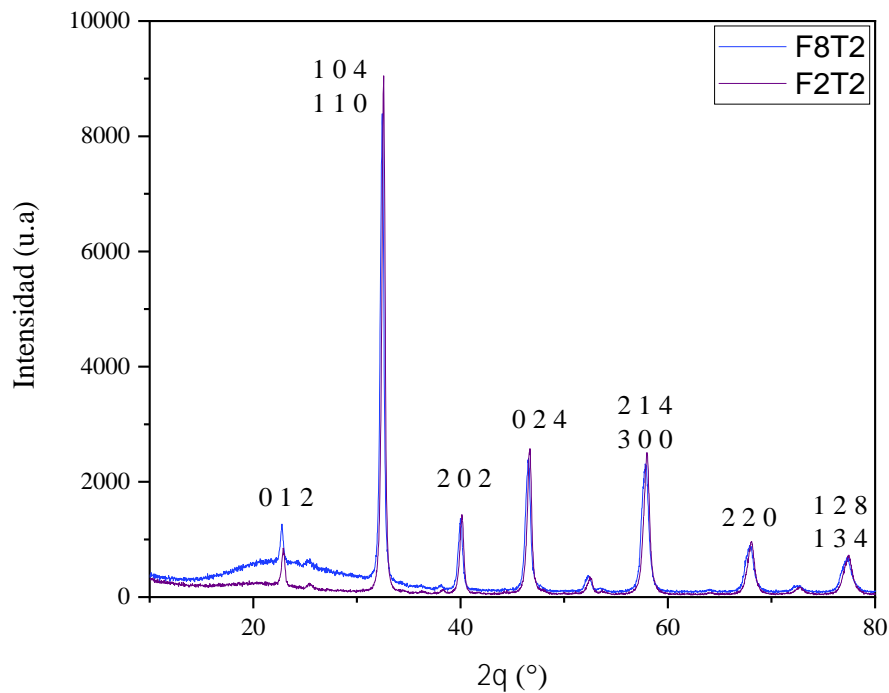


Figura 4.1. Difractogramas de rayos X de las muestras F2T2 y F8T2.

Siguiendo con el estudio estructural y enfocándolo en lo morfológico, se realizaron las micrografías SEM de las muestras que se presentan en las Figura 4.2 y Figura 4.3. Donde se puede distinguir una morfología de nanotubos, cuyas paredes están conformadas por partículas con tamaños diferentes en ambas muestras, teniendo tamaños y grosores de paredes de nanotubo diferentes. La muestra sintetizada con membrana polimérica de 200 nm (F2T2) exhibe diámetros externos de tubos de $(167 \pm 2) \text{ nm}$, mientras, que el material sintetizado con membranas poliméricas de 800 nm (F8T2), presenta un diámetro externo de $(545 \pm 10) \text{ nm}$.

En la Figura 4.2.b) se observa cómo en la muestra F2T2 las paredes del tubo colapsaron hacia su interior, formando una estructura interna similar a un “corazón”, puede ser, que el

colapso ocurra post tratamiento térmico, pues el tratamiento térmico favorece el crecimiento de las partículas. En la Figura 4.2.b), se observa que la superficie de los nanotubos es compacta a simple vista, y en las paredes del nanotubo no se observan espacios entre partículas. De estas micrografías se lograron medir el tamaño de algunas nanopartículas sueltas que tienen un tamaño promedio de 30 nm. Comparando este resultado con el tamaño de cristalita obtenido por DRX, se deduce que las partículas son monocristalinas. El espesor de la pared es de alrededor de 25 nm, cercano al tamaño medio de partícula que conforman estos nanotubos.

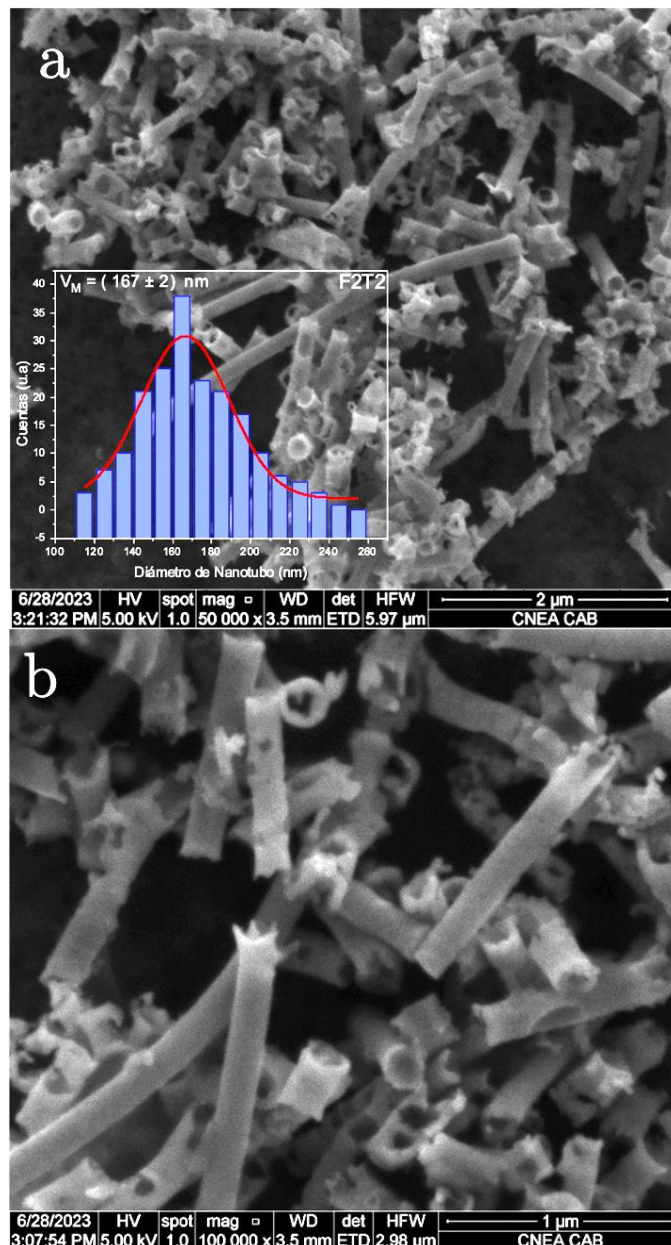


Figura 4.2. Micrografías SEM de las muestras F2T2 a) Nanotubos e inset de la distribución de tamaños de partícula para el diámetro de nanotubo b) Imagen aumentada de los nanotubos.

En la Figura 4.3.a) se presenta la micrografía de la muestra F8T2, observándose que algunos nanotubos tienen formaciones internas de los mismos. Comparándose con la Figura 4.2, los nanotubos en la muestra F2T2 poseen un espacio de confinamiento inferior de 200 nm, formando una especie de corazón al colapsar hacia su interior. En la muestra F8T2 se intuye que al tener un espacio mayor de confinamiento de 800 nm, el colapso interno permitió que se originaran formaciones de tres tubos en algunos de la muestra.

En el resto de la muestra se observan tubos huecos compactos con un espesor de pared cercano al tamaño de partícula de 31 nm, el tamaño de las partículas sueltas es de 30 nm, estas mediciones de espesor y tamaño se realizaron directamente en el microscopio SEM. Comparando el tamaño de partícula con el tamaño de cristalita obtenido por DRX, se concluye que las partículas son monocristalinas.

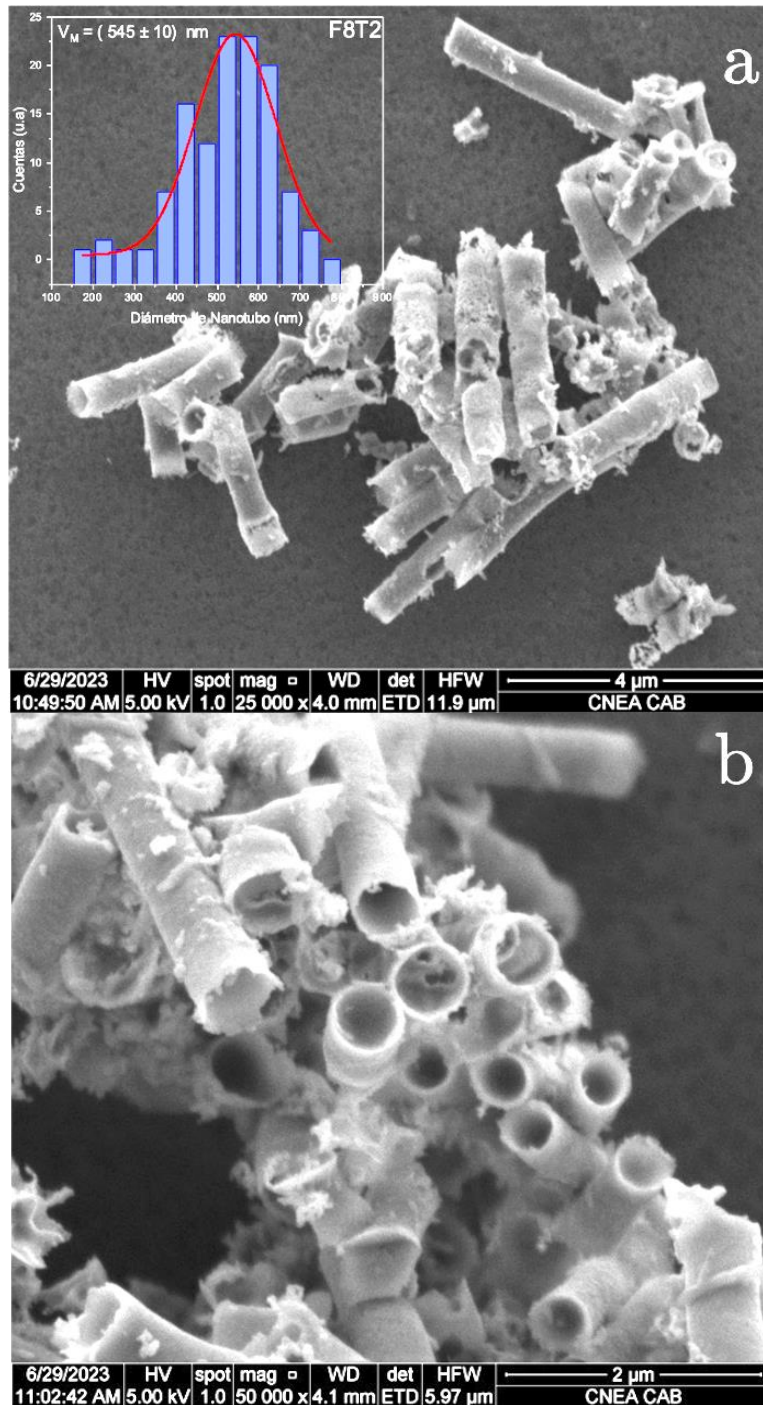


Figura 4.3. Micrografías SEM de las muestras F8T2 a) Nanotubos e inset de Valor medio para el diámetro de nanotubo b) Imagen aumentada de los nanotubos

Para analizar el efecto que tiene la microestructura en las propiedades magnéticas del LSFO y compararlo con lo expuesto en el capítulo 3 del “**Estudio del Efecto Magnetocalórico (EMC) en los nanomateriales de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$** ”, se investigó cómo es el comportamiento magnético en función de la temperatura. Las curvas de magnetización en función de la temperatura $M(T)$ para las muestras F2T2 y F8T2 se

presentan en las Figura 4.4 y Figura 4.5. Los modos estudiados en las curvas M(T) fueron ZFC, FCC y FCW. Se aplicaron distintos campos magnéticos de 500, 1.000 y 10.000 Oe en las mediciones de las curvas. Los campos magnéticos de 500 Oe y 1.000 Oe, fueron elegidos porque están por debajo del campo coercitivo comprendidos entre los 1.000 Oe y los 3.000 Oe, y el de 10.000 Oe fue elegido para conocer el comportamiento de la muestra con una magnetización saturada.

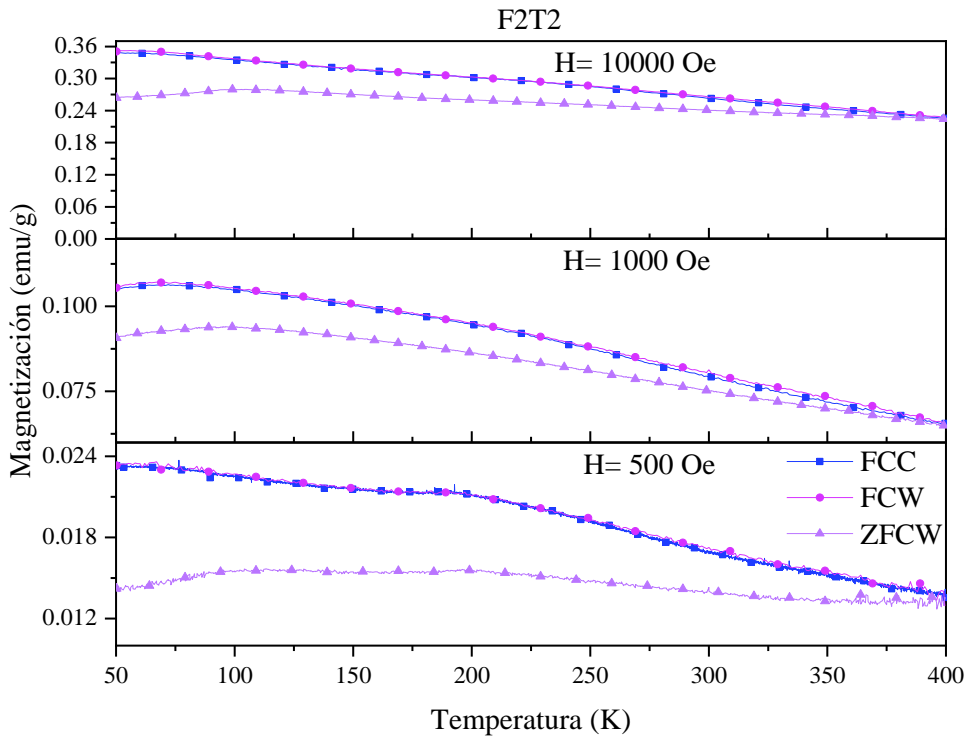


Figura 4.4. Curvas M(T) a 500, 1.000 y 10.000 Oe para las muestra F2T2.

Observando la Figura 4.4 para la muestra F2T2 no hay una transición en el rango de las temperaturas estudiadas en todos los campos magnéticos aplicados. En cambio, en un campo magnético de 10.000 Oe, se ve cómo comienza a separarse la curva ZFC de las curvas FCC y FCW. Esto indica, que los momentos magnéticos se empiezan a bloquear obteniéndose una T_B a 350 K, subiendo a casi 375 K en la muestra medida a 1.000 Oe, y para la muestra medida a 500 Oe en 400 K. Deduciéndose que la transición ocurre a temperaturas por encima de los 400 K.

En la Figura 4.5 se infiere que las curvas M(T) de la muestra F8T2, medidas a 500, 1.000 y 10.000 Oe, poseen una transición a una temperatura por encima de 400 K. Se observa

una clara separación de la curva ZFC de las curvas FCW y FCC, la cual representa un inicio del bloqueo de los momentos magnéticos de la muestra. En la curva medida a 500 Oe se obtiene una T_B a 270 K, para la curva medida a 1.000 Oe a 325 K, y para la curva medida a 10.000 Oe está en 375 K.

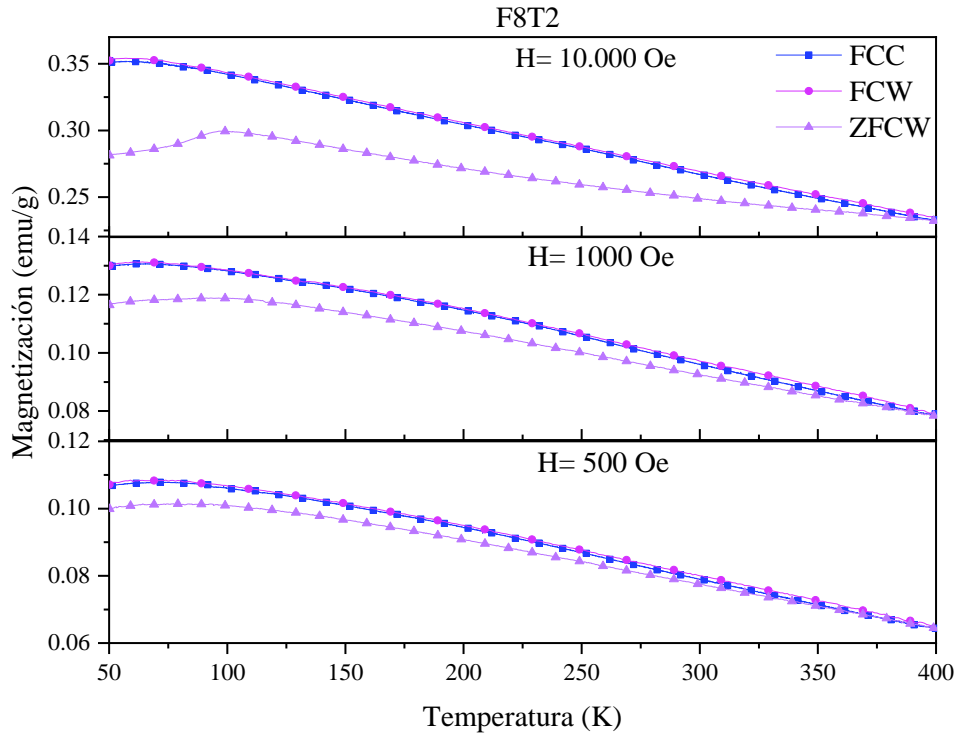


Figura 4.5. Curvas $M(T)$ a 500, 1.000 Oe y 10.000 Oe para las muestra F8T2.

Al comparar las curvas $M(T)$ para F2T2 y F8T2 a todos los campos aplicados, los valores de los momentos magnéticos (emu/g), tanto de la muestra F2T2 como de la F8T2, están en el mismo rango de magnitud. Observándose que en la muestra F2T2, la separación de la curva ZFC de las curvas FCW y FCC disminuye a medida que aumentamos el campo magnético externo, mientras que en la muestra F8T2, la separación aumenta a medida que se aumenta el campo magnético externo aplicado, esto se puede apreciar en la Tabla 4.2 donde se muestran las T_B a los distintos campos para cada muestra.

Muestra	T_B a 500 Oe (K)	T_B a 1.000 Oe (K)	T_B a 10.000 Oe (K)
F2T2	400	375	350
F8T2	275	325	375

Tabla 4.2. Temperaturas de bloqueo a 500, 1.000 y 10.000 Oe para las muestras F2T2 y F8T2

En la Figura 4.6 se muestran las mediciones de las curvas M vs H a cuatro temperaturas distintas, 50 K (a), 240 K (b), 300 K (c) y 400 K (d), con variación del campo magnético desde 30.000 Oe hasta -30.000 Oe para las muestras F2T2 y F8T2. Las temperaturas seleccionadas para analizar las muestras, están ubicadas en cuatro puntos donde la magnetización es interesante, elegidos a partir de lo observado en las curvas $M(T)$: el primero, donde se observa la separación en un punto medio para ambas muestras; el segundo, a la temperatura máxima con la que se puede medir en el equipo que es de 400 K; y el tercero, a la más baja temperatura que en este caso es en 50 K.

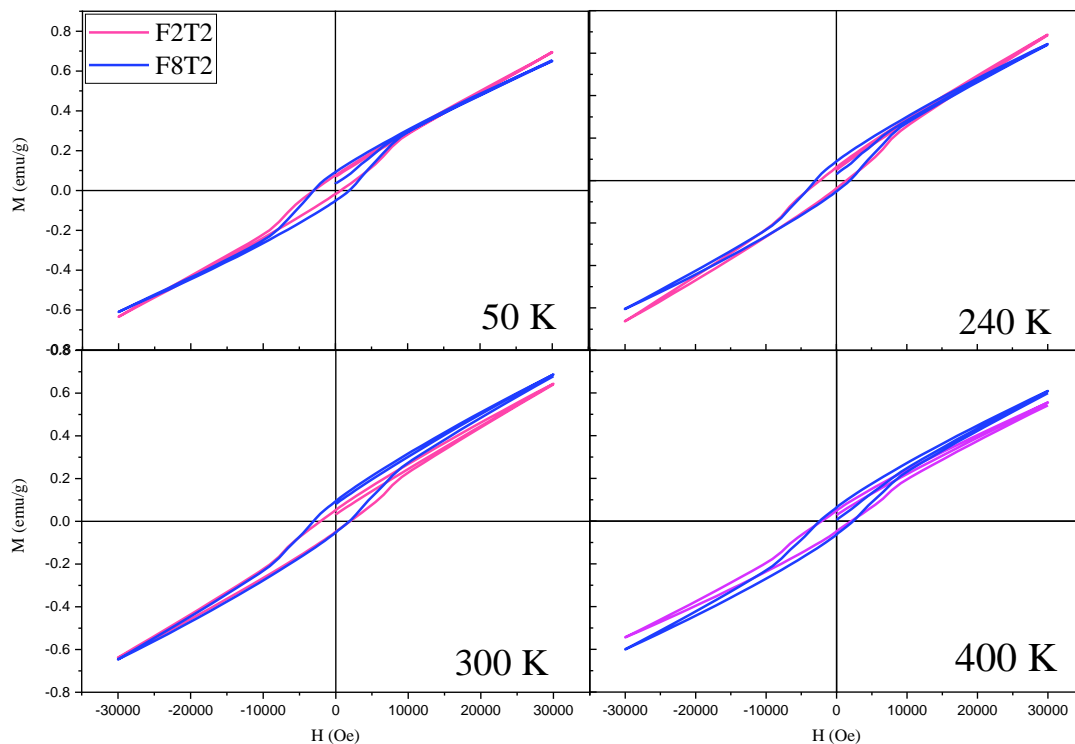


Figura 4.6. Curvas de Magnetización en función del campo a 50 K , 240 K y 300 K.

En las curvas $M(H)$ estudiadas a todas las temperaturas, se observaron bucles en los que por debajo de $H = 10.000$ Oe, hay un aumento de la magnetización hasta $H = 30.000$ Oe. En ninguna de las muestras examinadas, hubo una saturación de la magnetización. Los valores característicos M_R y H_C para las muestras, se presentan en la Tabla 4.3 y la Tabla 4.4.

Estas curvas de histéresis indican que hay una transición de un estado FM a PM. Como en el rango que fueron estudiadas las muestras no se observa un cambio, se intuye que la transición ocurre a una temperatura mayor a 400 K o menor a 50 K, y lo observado en este rango de temperaturas, es un comportamiento superparamagnético en el régimen bloqueado. Los resultados de M_s , M_R y H_C obtenidos para F2T2 y F8T2 se reflejan en las Tabla 4.3 y Tabla 4.4.

F2T2	M_s (emu/g)	M_R (emu/g)	H_C (Oe)
50 K	0,69	0,076	1711,85
240 K	0,69	0,061	1811,75
300 K	0,64	0,053	2111,66
400 K	0,55	0,048	2111,66

Tabla 4.3. Características magnéticas de F2T2 obtenidas de las curvas M(H) medidas a 50 K, 240 K, 300 K y 400 K.

F8T2	M_s (emu/g)	M_R (emu/g)	H_C (Oe)
50 K	0,65	0,093	2461,45
240 K	0,64	0,089	2461,5
300 K	0,67	0,094	2461,49
400 K	0,60	0,064	2111,65

Tabla 4.4. Características magnéticas de F8T2 obtenidas de las curvas M(H) medidas a 50 K, 240 K, 300 K y 400 K.

En la Figura 4.7 se visualiza el espectro Mössbauer de la muestra F8T2 con líneas anchas debido a la relajación, ajustado con un singulete ($CI \sim 0.15$ mm/s) característico de iones Fe^{4+} y un sexteto ($B_{hf} \sim 50.6$ T, $CI \sim 0.35$ mm/s) característico de iones Fe^{3+} .

El singulete dominante ($\sim 64\%$), es típico de un comportamiento superparamagnético, debido al tamaño de partícula de estas muestras. El sexteto, en cambio, refleja un estado de ordenamiento a temperatura ambiente (RT) de tipo antiferromagnético (AF). No puede descartarse una pequeña contribución de α - Fe_2O_3 , conforme a los parámetros similares que presenta este óxido que también es de tipo AF.

Estos resultados conciden con una T_B por encima de RT como puede constatarse a partir de las medidas de magnetización que figuran en la Tabla 4.4.

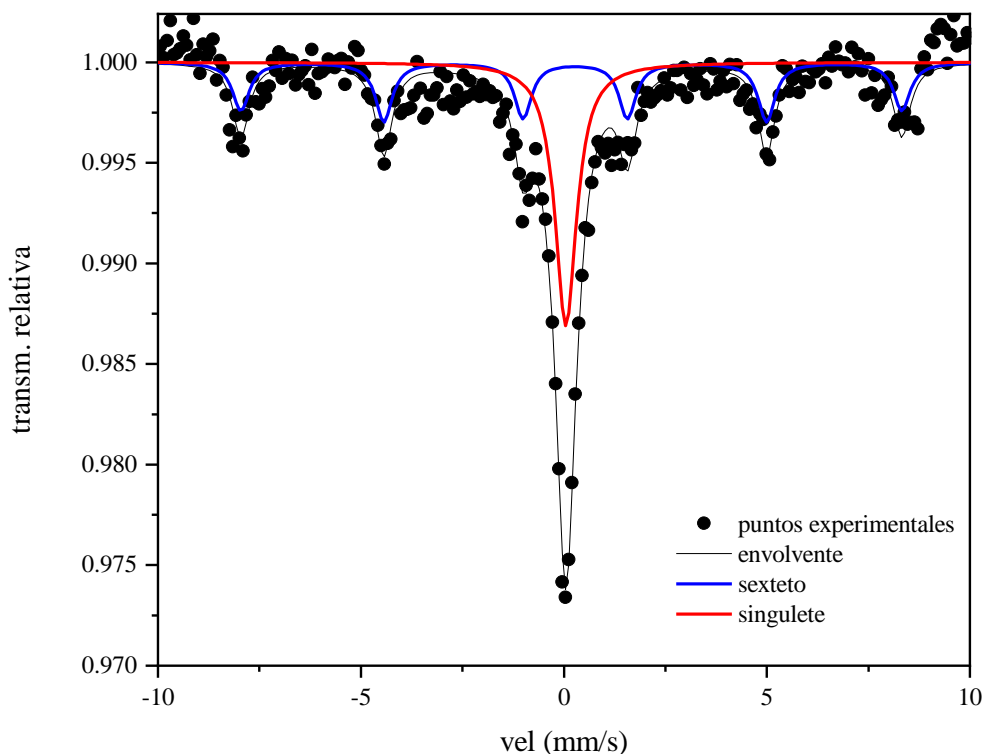


Figura 4.7. Espectro Mössbauer de la muestra F8T2 a 300 K.

Muestra	B_{hf} (T)	ISO (mm/s)	QS (mm/s)	Intensidad (%)
F8T2 (sexteto)	50,55	0,236	-0,099	
F8T2(singulete)		0,045		64

Tabla 4.5. Parámetros obtenidos a partir del espectro Mössbauer, campo magnético hiperfino (B_{hf}), corrimiento isomérico (ISO), corrimiento cuadrupolar (QS).

A partir del estudio de la magnetización en función de la temperatura y en función del campo, se estudiará el efecto magnetocalórico en las muestras F2T2 y F8T2. En la Figura 4.8, se muestra el cambio en la entropía en función de la temperatura a 10.000, 20.000 y 30.000 Oe. Observando cerca de los 50 K puede apreciarse un cambio de 0,002 J/Kg K con el siguiente punto que se encuentra alrededor de 100 K, luego no se ve un mayor

cambio en la curva. Esto puede deberse a que no hay una transición magnética en las temperaturas estudiadas. Es importante resaltar, que los puntos obtenidos son de una magnitud despreciable del orden de 10^{-3} , comparado con los valores reportados en la bibliografía, por ejemplo para el $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ de 2,1 J/Kg/K medido con un H de 5 T [18].

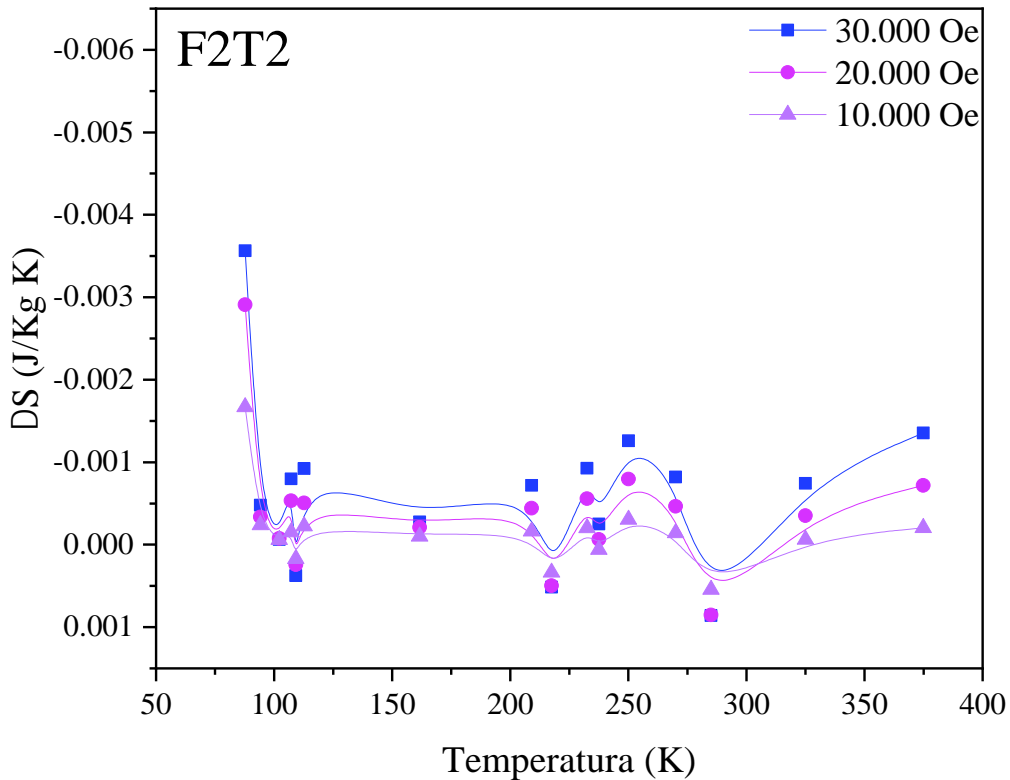


Figura 4.8. Cambio en la entropía en función de la temperatura con H = 10.000, 20.000 y 30.000 Oe para la muestra F2T2

En la Figura 4.9 se muestra el cambio en la entropía en función de la temperatura a 10.000, 20.000 y 30.000 Oe, observándose dos mínimos cambios en la entropía alrededor de 275 K y cercano a 50 K. Si bien estos puntos reflejan un cambio en la entropía, son de una magnitud despreciable comparado con los valores reportados en la bibliografía, por ejemplo, para el $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ de 2,1 J/Kg/K medido con un H de 5 T [18]. Se concluye que las muestras F2T2 y F8T2 no presentan efecto magnetocalórico en el rango de temperaturas estudiadas.

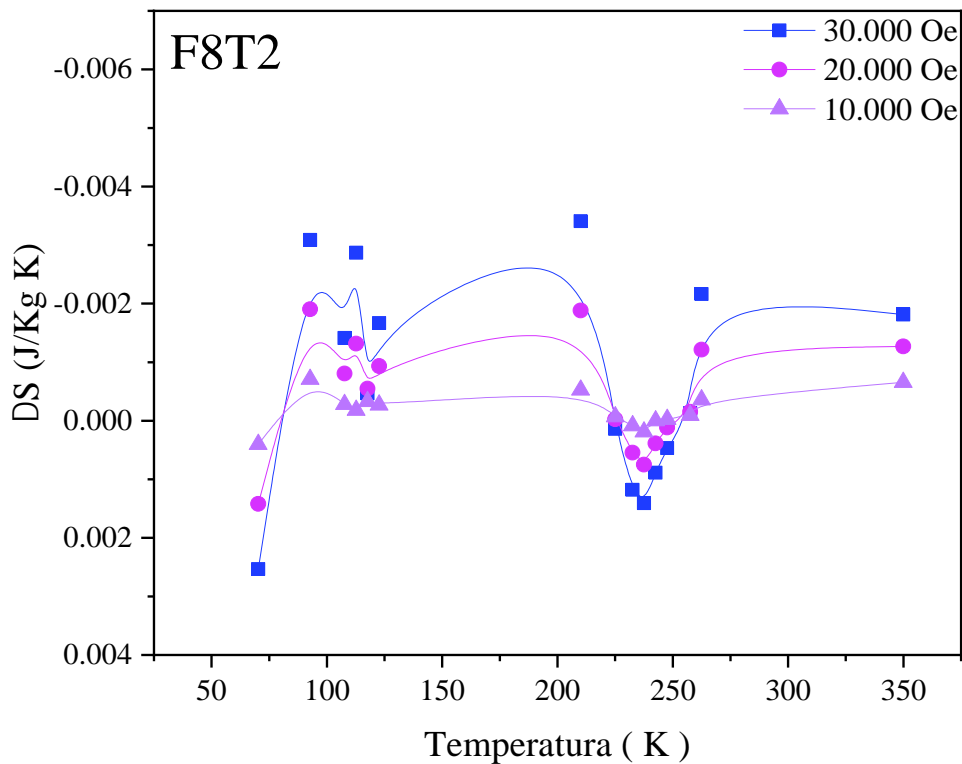


Figura 4.9. Cambio en la entropía en función de la temperatura con $H = 10.000$, 20.000 y 30.000 Oe para la muestra F8T2

Conclusiones

Se realizó el estudio de nanoestructuras puras de LSFO, explorando su estructura, morfología y propiedades magnéticas. Se obtuvieron dos muestras sintetizadas por el método de mojado de poros, con dos tamaños de poro que propiciaron dos confinamientos distintos uno de 200 nm y otro de 800 nm, a ambas muestras se les realizó un tratamiento térmico de 1.000 °C.

Por difracción de rayos X (DRX), se identificaron los picos observados con los reportados en la literatura, obteniendo que ambas muestras cristalizan en una perovskita tipo romboédrica en el grupo $R\bar{3}c$. El tamaño de cristalita calculado para F2T2 es de $(38,8 \pm 0,8)$ nm y para F8T2 de $(30,9 \pm 0,5)$ nm. Siendo ambos valores menores a los obtenidos para las muestras LSCO.

Por microscopía de barrido para la muestra F2T2, se observaron nanotubos compactos de diámetro externo de (167 ± 2) nm y con tamaño de partículas de 30 nm. Para la muestra F8T2, se apreciaron nanotubos compactos con formaciones internas, obteniéndose un valor medio de diámetro externo de (545 ± 10) nm, con un tamaño de partícula promedio de 31 nm. Los tamaños de nanopartícula de ambas muestras exhiben una distribución amplia de tamaños y su promedio coincide con el tamaño de cristalita obtenido por DRX, concluyéndose que las nanopartículas son monocristalinas.

Del estudio magnético realizado con magnetometría de muestra vibrante a partir de las curvas $M(T)$, se observó que las temperaturas de bloqueo de ambas muestras estaban por encima de la temperatura ambiente, infiriéndose que la transición magnética ocurre por encima de los 400 K. La temperatura de bloqueo para ambas muestras presentó un corrimiento a altas temperaturas, dependiente del aumento del campo externo. En las curvas $M(H)$, se manifestó un comportamiento magnético con ciclos de histéresis para ambas muestras que no alcanzaron la saturación, con magnetizaciones por debajo a las obtenidas en las muestras LSCO.

Por medio de la espectroscopía Mössbauer, se midió el espectro a temperatura ambiente, observándose dos formas características, un singulete que corresponde con el estado de oxidación del hierro Fe^{4+} y un sexteto asociado a iones Fe^{3+} . El comportamiento magnético asociado al singulete es un estado superparamagnético y al sexteto un estado antiferromagnético. A partir de los resultados obtenidos en espectroscopía Mössbauer con lo observado en la curva $M(T)$, se intuye que, debido a la amplia distribución de tamaños en la muestra, el bloqueo total de los momentos magnéticos ocurre por debajo de 50 K, siendo ésta la temperatura mínima medida. Y entre 50 K y la temperatura de bloqueo hay un comportamiento superparamagnético con un porcentaje antiferromagnético, se considera que la transición magnética esté por encima de los 400 K.

El efecto magnetocalórico indirecto se estudió a partir de las curvas $M(H)$ obteniendo cambios mínimos de la entropía en ambas muestras.

Capítulo V

5. Estudio del Efecto Magnetocalórico (EMC) de los nanomateriales $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}$

La sustitución parcial de sitios de manganeso (Mn) en las manganitas $\text{La}_{0.7}(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_{0.3}\text{MnO}_3$, ha sido objeto de numerosos estudios, revelando que la introducción de elementos de transición como Ti, Cu, Cr y Fe, induce cambios significativos en las propiedades magnéticas y eléctricas del sistema. Sin embargo, el dopaje de cobalto (Co) en el sitio Mn ha resultado en observaciones intrigantes, motivado por la presencia de diferentes estados de oxidación (Co^{2+} , Co^{3+} y Co^{4+}) y configuraciones de espín (LS, IS y HS), generando así un debate sobre el comportamiento magnético resultante.

En este contexto, se llevaron a cabo investigaciones sobre la sustitución de hierro (Fe) en el mismo sistema, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, revelando efectos similares a los observados con el dopaje de cobalto. Los estudios han sugerido que un aumento en la sustitución con Fe conlleva a una disminución en la temperatura de transición PM-FM, y una reducción en la interacción magnética del Mn, lo que resulta en cambios significativos en las propiedades magnéticas del sistema.

A pesar de la abundancia de investigaciones sobre la sustitución de Co y Fe en manganitas, existen pocos de estudios enfocados en la sustitución del hierro en las cobaltitas $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$. Los trabajos existentes, indican la presencia de comportamientos magnéticos interesantes, como el orden antiferromagnético y las transiciones de tipo Spin Glass, aunque aún queda mucho por entender sobre las implicaciones de la sustitución de Fe en estas estructuras perovskitas [93,95].

Se propuso en este capítulo estudiar los efectos de dopajes de Fe en las cobaltitas $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, con valores de $x = 0; 0,2; 0,5; 0,8$ y 1 investigando detalladamente la estructura a través de difracción de rayos X, la morfología mediante microscopía

electrónica de barrido, las propiedades magnéticas y el efecto magnetocalórico indirecto utilizando un magnetómetro de muestra vibrante.

Resultados experimentales y discusión

En los capítulos anteriores mostramos las síntesis de las estructuras límites $x = 0$ y 1 con $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ “cobaltita” y $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$ “ferrita”. En éste estudiaremos adicionalmente la síntesis de los dopajes intermedios $x = 0,2$; $0,5$ y $0,8$. Para ello, se realizaron 3 soluciones de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}$, siguiendo la síntesis detallada en el Capítulo 2, obteniéndose de esta manera 12 muestras dopadas.

Las 12 muestras dopadas se obtuvieron en base a tres dopajes distintos con $x = 0,2$; $0,5$ y $0,8$, quedando la fórmula de los compuestos como: $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-y}$, $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-y}$ y $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-y}$, a estos tres compuestos se le variaron dos parámetros adicionales: el diámetro medio de poro (200 nm y 800 nm) y el tratamiento térmico (800°C y 1000°C). La nomenclatura de las muestras se decidió tomando la C de cobalto y la F del hierro; los números que acompañan a estas letras es el porcentaje, 8 para $x = 0,8$ de cobalto, después del guion bajo, el primer número se refiere al tamaño de poro 2 para 200 nm y 8 para 800 nm; T se refiere a la temperatura y el número que le sigue representa 1 a 800°C y 2 a 1000°C .

Para realizar un estudio completo del comportamiento magnético, en la Tabla 5.1 están descritas las dieciocho muestras estudiadas en este trabajo, de las cuales doce muestras son dopadas y seis muestras sin dopar ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ y $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$) que fueron estudiadas en los capítulos 3 y 4.

Nombre	Dopaje Fe (x)	Tamaño de poro (nm)	Temperatura ($^\circ\text{C}$)
C2T1	0	200	800
C2T2			1000
C8T1		800	800
C8T2			1000
C8F2_2T1	0,2	200	800
C8F2_2T2			1000

C8F2_8T1		800	800
C8F2_8T2		800	1000
C5F5_2T1	0,5	200	800
C5F5_2T2			1000
C5F5_8T1		800	800
C5F5_8T2			1000
C2F8_2T1	0,8	200	800
C2F8_2T2			1000
C2F8_8T1		800	800
C2F8_8T2			1000
F2T2	1	200	1000
F8T2		800	1000

Tabla 5.1. Descripción de las muestras $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Nombre de la muestra, dopaje de hierro Fe, tamaño de poro y temperatura.

En esta sección se exponen los resultados del análisis de difracción de rayos X (DRX). Como se mencionó previamente, los polvos de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}$ (LSCF) se sometieron a una calcinación a 800 °C y a 1.000 °C, la Figura 5.1, Figura 5.2 y Figura 5.3 muestran los patrones de difracción correspondientes a estos polvos. La naturaleza nanocrystalina de los mismos se evidencia por el ancho de los picos de difracción. Además, al comparar los picos observados, se confirma que la fase romboédrica ya está presente en estos materiales a 800 °C, como lo corroboran los refinamientos Rietveld realizados a los patrones de difracción obtenidos. Se observa una similitud en el perfil de ambos difractogramas, lo que indica que el óxido mixto está presente desde antes del proceso de sinterizado. Sin embargo, a 800 °C se pueden detectar algunas trazas de impurezas que desaparecen al aumentar la temperatura. Este mismo patrón de comportamiento se observó en los polvos de C5F5 y C8F2, independientemente del tamaño de poro del filtro utilizado en la síntesis.

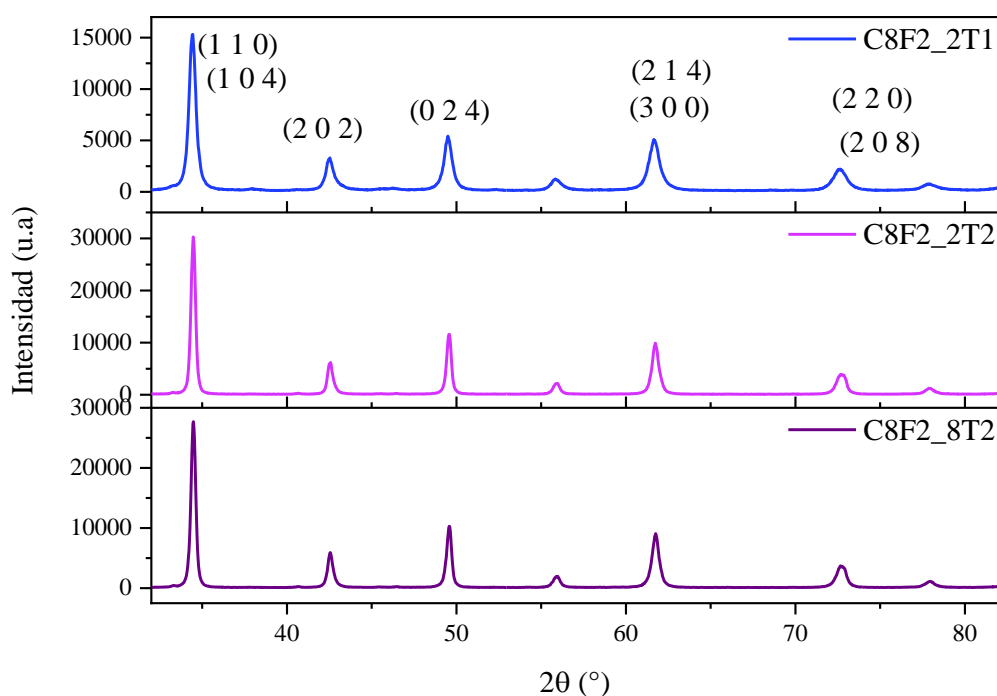


Figura 5.1. Difractogramas de las muestras C8F2_2T1, C8F2_2T2 y C8F2_8T2 medidas en la línea XPD del LNLS [83].

Los datos de DRX fueron estudiados en la tesis de Augusto Mejía [19,83]. Se deduce que las muestras de LSCF exhiben una fase perovskita romboédrica (pseudocúbica), perteneciente al grupo espacial $R\bar{3}c$ (grupo puntual $D3d$) para todas las composiciones estudiadas en esta tesis, coincidiendo con lo reportado por otros autores [57]. En la Figura 5.1, Figura 5.2 y Figura 5.3, se presentan los patrones de difracción obtenidos con sus correspondientes refinamientos para las nanoestructuras de LSCF con tamaños de poro de 200 y 800 nm, con tratamientos térmicos a 800 °C y 1.000 °C. El perfil calculado después del refinamiento Rietveld que se muestra en la tesis de Augusto Mejía, muestra un buen ajuste con los datos experimentales. Estos compuestos permanecen en el grupo espacial $R\bar{3}c$, independientemente de la relación Co/Fe presente en la perovskita y de la diferencia de morfología entre las dos nanoestructuras [19,83].

Muestra	Grupo espacial	a (Å)	c (Å)
C2F8_2T2	$R\bar{3}c$	5,4962 (2)	13,3917 (5)
C2F8_8T2	$R\bar{3}c$	5,4964 (2)	13,3962 (7)
C5F5_2T2	$R\bar{3}c$	5,4505 (5)	13,321 (2)

C8F2_2T2	$R\bar{3}c$	5,4412 (2)	13,2559 (7)
C8F2_8T2	$R\bar{3}c$	5,4337 (4)	13,248 (1)

Tabla 5.2. Datos obtenidos a partir del refinamiento Rietveld [83].

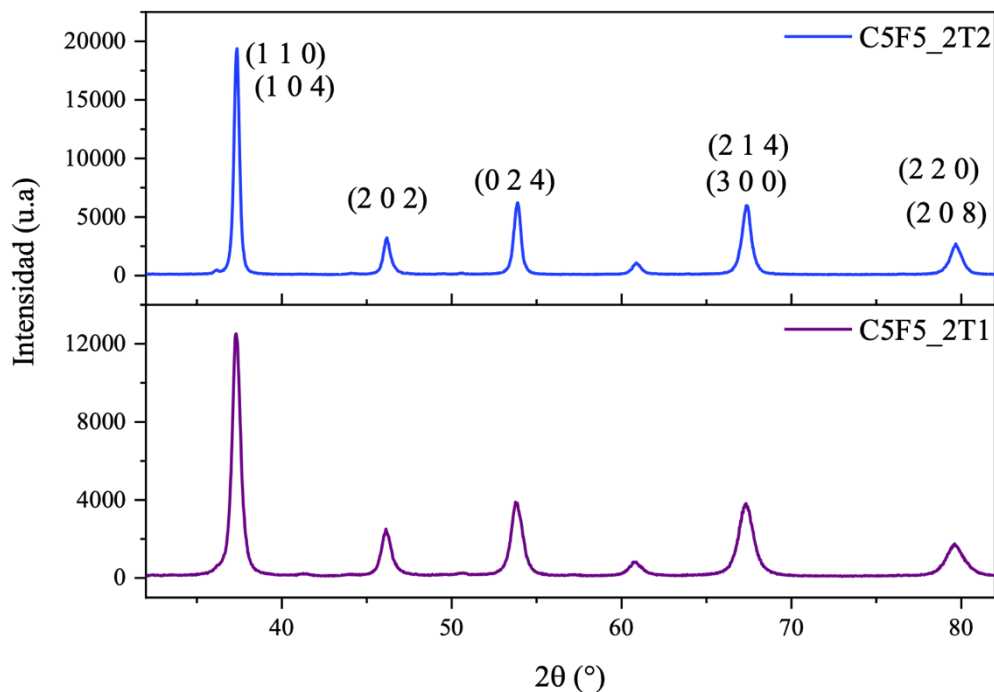


Figura 5.2. Difractogramas de las muestras C5F5_2T1 y C5F5_2T2 medidas en la línea XPD del LNLIS [83].

Se lograron obtener los parámetros de red para cinco muestras representativas C2F8_2T2, C2F8_8T2, C5F5_2T2, C8F2_2T2 y C8F2_8T2. En la Tabla 5.2 se muestran los parámetros obtenidos de los refinamientos Rietveld, los cuales exhiben valores similares del parámetro a para todas las muestras, mientras que el parámetro c se incrementa con el contenido de hierro presente en el compuesto [83]. En la Tabla 5.3 se observan los tamaños de cristalita obtenidos a partir de la ecuación (2.3) usando la longitud de onda de $1,61017 \text{ \AA}$. Los tamaños de cristalita fueron similares en todas las muestras, con valores entre 28 y 60 nm, independientemente del tipo de nanoestructura y de la composición.

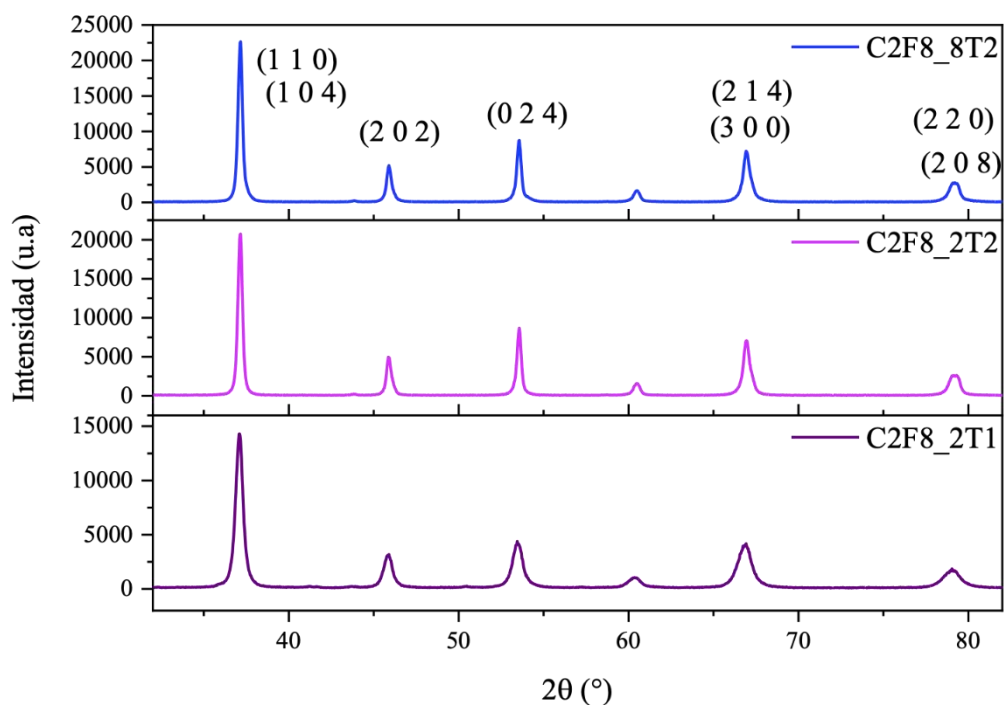


Figura 5.3. Difractogramas de las muestras C2F8_2T1, C2F8_2T2 y C2F8_8T2 medidas en la línea XPD del LNLS [83].

Una vez conocida la estructura de la muestra, se realizó un estudio detallado de la morfología de las dieciocho muestras en el microscopio de barrido. En los capítulos anteriores se analizó que las muestras límite cobaltitas y ferritas, exhibieron una morfología de nanohilos y nanotubos, dependiendo estas formaciones del tamaño del poro usado como confinamiento.

Enfocando el análisis en las cobaltitas las dos muestras sintetizadas con tamaño de poro de 200 nm, tienen una morfología de hilos conformados por filas de partículas, mientras que, las muestras sintetizadas usando un confinamiento de tamaño de poro de 800 nm, poseen una morfología de nanotubos con grosor de pared similar al tamaño medio de partícula. En ambas morfologías el diámetro depende del tratamiento térmico realizado.

En el estudio morfológico de las ferritas se observó, para ambos tamaños de confinamiento usados, una formación de nanotubos con aspecto compacto y con tamaños de partículas de ~ 30 nm.

El estudio morfológico de las muestras dopadas al $x = 0; 0,2; 0,5$ y $0,8$ de Fe y los resultados obtenidos se encuentran sintetizados en la Tabla 5.3. Las micrografías SEM de las muestras se presentan agrupadas por el tamaño de poro y el tratamiento térmico aplicado, por lo que en cada figura se reflejan tres dopajes para un mismo tamaño de poro y un mismo tratamiento térmico.

Las micrografías de las muestras C8F2_2T1, C5F5_2T1 y C2F8_2T1 observadas en la Figura 5.4, exhiben formaciones de nanotubos. Para la muestras C8F2_2T1 en la Figura 5.4.a, se ven tubos con diámetros externos de aproximadamente 205 nm con tamaños de partícula de entre 50 y 70 nm. En la Figura 5.4.b se aprecian nanotubos más largos correspondientes a la muestra C5F5_2T1, con diámetros de aproximadamente 154 nm. Y en la Figura 5.4.c correspondiente a la muestra C2F8_2T1 se observan nanotubos con una longitud corta y con diámetros de 173 nm, conformados por partículas con tamaños entre los 55 nm y los 80 nm.

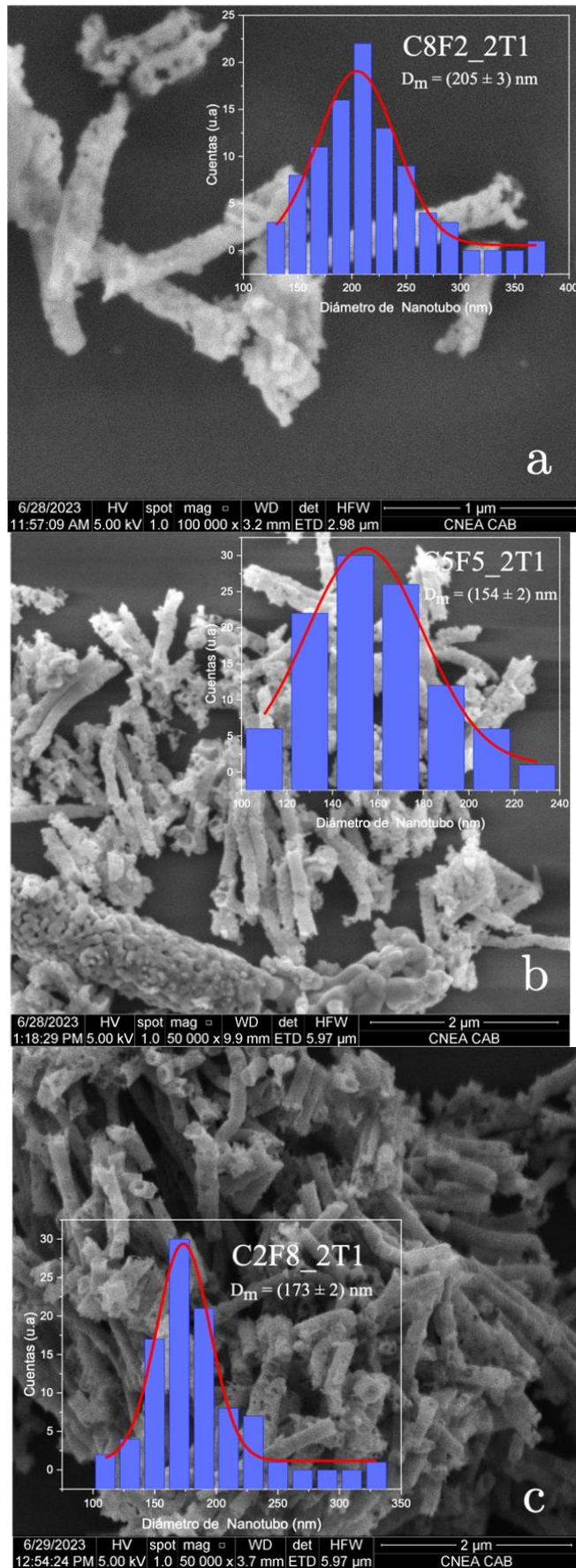


Figura 5.4. Micrografías SEM de las muestras a) C8F2_2T1, b) C5F5_2T1 y c) C2F8_2T1

Las micrografías de C8F2_2T2, C5F5_2T2 y C2F8_2T2 son mostradas en la Figura 5.5. En la Figura 5.5.a) se puede observar la muestra C8F2_2T2, apreciándose formaciones de nanohilos homogéneos regulares, que se intuye están conformados por nanopartículas pequeñas, que no se alcanzaron a medir con el microscopio. Estos nanohilos se formaron separados de los grupos de partículas aglomeradas. Los nanohilos muestran perfiles rectangulares que pueden deberse a formación de hierro separada de partículas de cobalto, el tamaño promedio de estas partículas aglomeradas es de (219 ± 8) nm.

En la Figura 5.5.b) se observa la micrografía de C5F5_2T2, en la cual se distinguen nanohilos regulares, pudiéndose deber al crecimiento de la partícula dentro del poro, dando lugar a que se organice una partícula tras otra, formando los nanohilos de diámetros de (156 ± 3) nm. En la Figura 5.5.c) para C2F8_2T2 se formaron nanotubos homogéneos y regulares con diámetros externos de aproximadamente (147 ± 3) nm, podría deberse al aumento del dopaje de hierro a la muestra, formándose partículas más pequeñas, propiciando formación de paredes compactas.

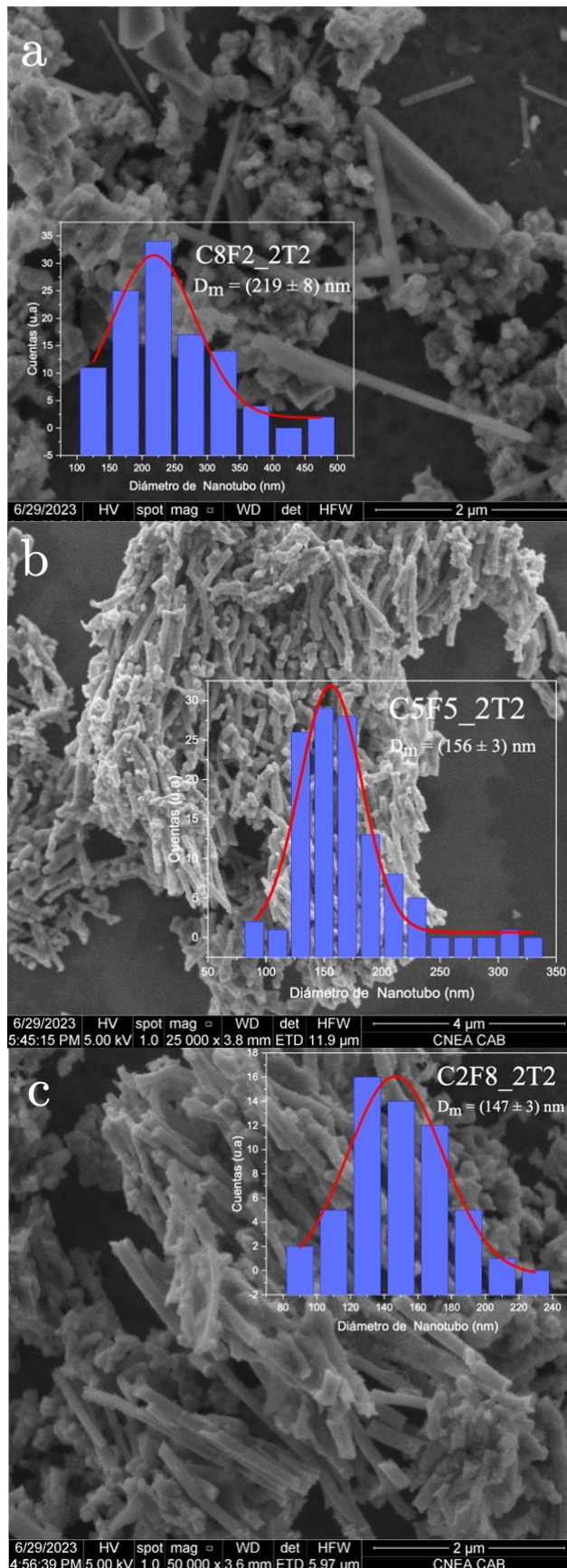


Figura 5.5. Micrografías SEM de las muestras a) C8F2_2T2, b) C5F5_2T2 y c) C2F8_2T2

Las muestras con tamaño de poro de 800 nm y tratamiento térmico de 800 °C, reflejadas en la Figura 5.6, forman estructuras que tendrán más espacio por su tamaño de poro y esto fomentará la formación de nanotubos. En la Figura 5.6.a), la muestra C8F2_8T1 exhibe nanotubos con paredes poco regulares y porosas, con un diámetro externo de aproximadamente 627 nm, el tamaño promedio de partícula que conforman las paredes del nanotubo es de 65 nm.

En la Figura 5.6.b) para la muestra C5F5_8T1 se observan nanotubos más compactos, poco regulares con porosidades y huecos en las paredes, con diámetros externos de 727 nm y con partículas que conforman sus paredes de tamaño promedio de 70 nm.

En la Figura 5.6.c), para la muestra C2F8_8T1 se ven nanotubos más regulares y compactos, con diámetros externos de 649 nm, con algunos espacios en sus paredes y con tamaños de partícula de 50 nm. En todas las muestras de las micrografías de la Figura 5.6, los nanotubos tienen espacios entre partículas, dando lugar a porosidades en las paredes.

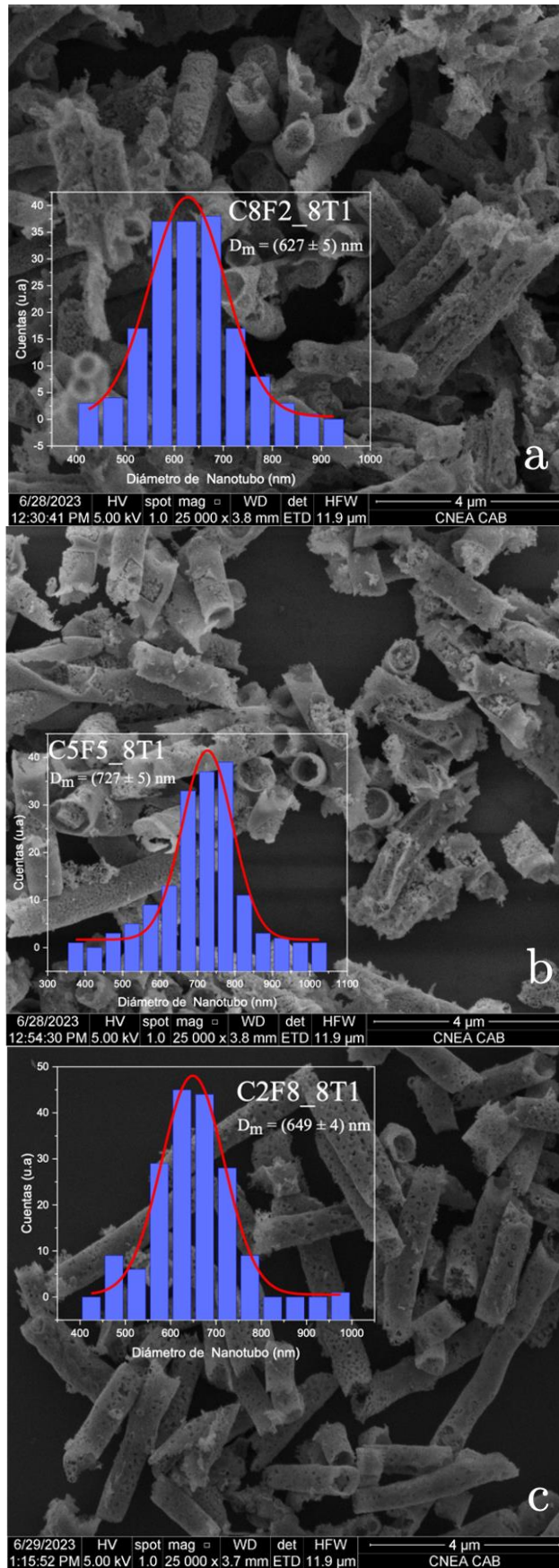


Figura 5.6. Micrografías SEM de las muestras a) C8F2_8T1, b) C5F5_8T1 y c) C2F8_8T1

Las muestras con un mayor tratamiento térmico observadas en la Figura 5.7, presentan un tamaño de poro más grande, es decir, 800 nm con 1.000 °C (8T2). En la Figura 5.7.a) la muestra C8F2_8T2, exhibe formación de nanotubos irregulares pero compactos con tamaño de diámetro externo de 413 nm, observándose un crecimiento de partículas en grupos o aglomerados con tamaño de nanopartículas de entre 80 y 120 nm.

Se presenta una formación de nanotubos compactos, pero con superficie irregulares en la Figura 5.7.b) para la muestra C5F5_8T2, con diámetro externo promedio de 515 nm con tamaño de partículas que conforman sus paredes de 70 nm. En la Figura 5.7.c), para la muestra C2F8_8T2 se observan formaciones de nanotubos compactos y regulares con diámetro externo promedio de 554 nm, y con tamaños más chicos de partículas que conforman las paredes, no se ven porosidades o espacios en las paredes. Hay partículas irregulares adheridas en la superficie de los tubos. Se puede especular que son cobaltitas por su similitud con las partículas amorfas y aglomeradas contempladas en las muestras con $x = 0$ y $x = 0,2$.

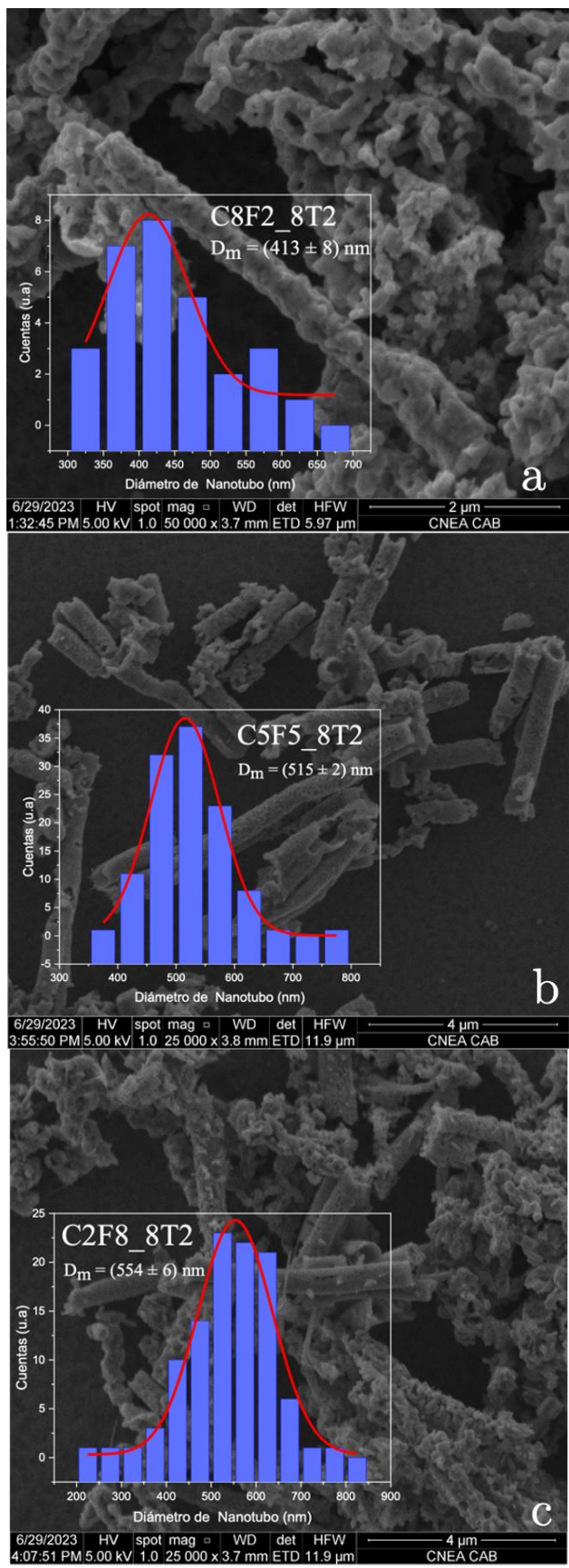


Figura 5.7. Micrografías SEM de las muestras a) C8F2_8T2, b) C5F5_8T2 y c) C2F8_8T2

Nombre	Morfología	Diámetro (nm)	Tamaño de partícula (nm)	Tamaño de cristalita (nm)
C2T1	Nanohilo	93 ± 11	93 ± 11	52 ± 1
C2T2	Nanohilo	135 ± 13	135 ± 13	53 ± 2
C8T1	Nanotubo	622 ± 50	50 ± 11	44 ± 1
C8T2	Nanotubo	646 ± 48	73 ± 17	56 ± 2
C8F2_2T1	Nanotubo	205 ± 3	50-70	38,5 ± 0,7
C8F2_2T2	Partículas Aglomeradas / Aguja	Estrecho	219 ± 8 (Aglomeradas)	58 ± 1
C8F2_8T1	Nanotubo poroso	627 ± 5	65	-
C8F2_8T2	Nanotubo / Aglomeradas	413 ± 8	80 – 120 (Aglomeradas)	54 ± 1
C5F5_2T1	Nanotubo	154 ± 2	55 – 80	28,8 ± 0,4
C5F5_2T2	Nanohilo	156 ± 3	156 ± 3	43,6 ± 0,9
C5F5_8T1	Nanotubo poroso	727 ± 5	70	-
C5F5_8T2	Nanotubo	515 ± 2	70	-
C2F8_2T1	Nanotubo	173 ± 2	No se logró observar	31,1 ± 0,5
C2F8_2T2	Nanotubo	147 ± 3	No se logró observar	61 ± 2
C2F8_8T1	Nanotubo poroso	649 ± 4	50	-
C2F8_8T2	Nanotubo / Nanohilo	554 ± 6 (Nanotubo)	No se logró observar	55 ± 2
F2T2	Nanotubo	167 ± 2	25	38,8 ± 0,8
F8T2	Nanotubo con formaciones internas de tubos	545 ± 2	30	30,9 ± 0,5

Tabla 5.3. Datos obtenidos a partir de las micrografías SEM y de los difractogramas DRX, morfología, diámetro externo, tamaño de partículas de las muestras y tamaño de cristalitas.

Al estudiar las propiedades magnéticas de las muestras dopadas e investigar cómo afectan el dopaje, tamaños y morfología a las mismas, se usa el VSM.

Se estudió la influencia del tamaño de poro y tratamiento térmico en el cambio de la temperatura de transición en las muestras, midiendo las curvas $M(T)$. En la Figura 5.8, Figura 5.10 y Figura 5.12, se muestran las curvas $M(T)$ con un campo magnético externo aplicado de 1.000 Oe; para las cuatro muestras agrupadas por dopaje, estas curvas se estudiaron en los modos ZFC, FCC y FCW.

En la Figura 5.8, se observan todas las curvas $M(T)$ obtenidas para la muestra con dopaje $x = 0,2$ de Fe, donde se aprecia que para la muestra C8F2_2T2, hay una mayor magnetización; a esta magnetización le siguen en orden descendente las muestras C8F2_8T2, C8F2_8T1 y C8F2_2T1. Percibiéndose una clara separación de la curva ZFC de las curvas FCC y FCW en todas las muestras, indicando un estado bloqueado por debajo de la temperatura de separación T_B . Los valores de las T_B se obtuvieron usando como criterio el punto de separación de la curva ZFC de la FCC, todos los valores rondan los (170 ± 1) K.

En este grupo de muestras se observa una T_B similar, y los valores de magnetización cambian dependiendo del tamaño de poro, teniendo mayores valores de magnetización para las muestras (C8F2_8T2 y C8F2_8T1) con 800 nm de tamaño de poro, y menores valores de magnetización para las muestras con tamaño de poro de 200 nm (C8F2_2T2 y C8F2_2T1). Si se focaliza la atención en el cambio de la magnetización en función del tratamiento térmico, se puede decir que las muestras con tratamiento térmico 2 de 1.000 °C (C8F2_8T2 y C8F2_2T2), tienen un mayor valor de magnetización que las muestras con tratamiento térmico 1 de 800 °C (C8F2_8T1 y C8F2_2T1).

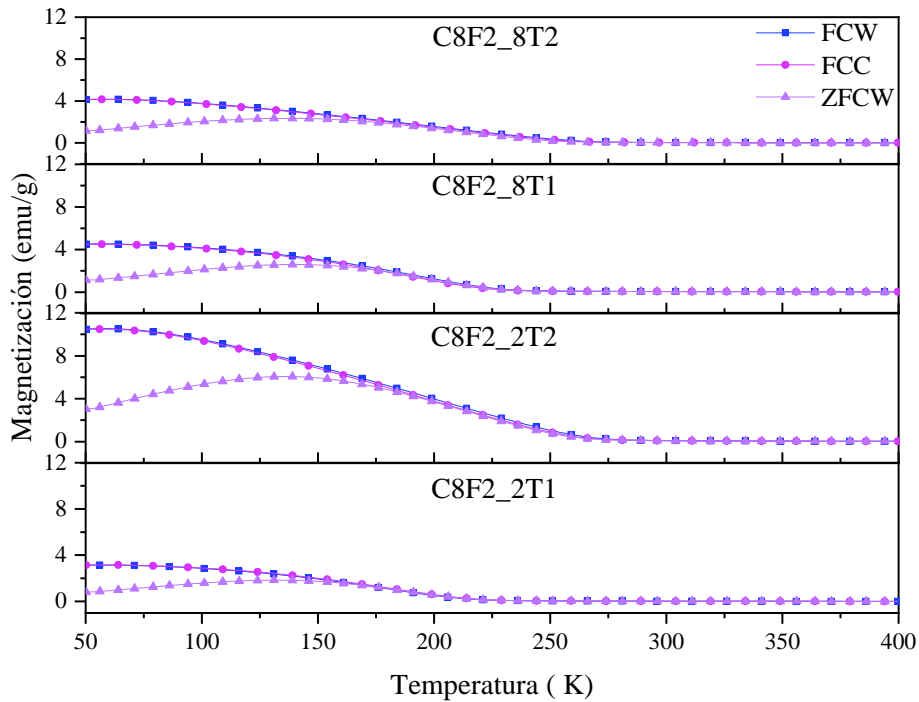


Figura 5.8. Curvas M(T) de las muestras C8F2 con los distintos tamaños de poros y tratamientos térmicos a 1.000 Oe.

El inverso de la susceptibilidad se muestra en la Figura 5.9 para las muestras con dopaje $x = 0,2$ de Fe, realizado porque las curvas M(T) mostraron un comportamiento de PM a FM, coincidiendo con que las muestras deben tener una temperatura de Curie asociada, ésta se obtiene a partir del inverso de la susceptibilidad, mostrado en el Capítulo II en el inciso de “Ferromagnetismo”. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.4 y fueron de (236 ± 6) K para la muestra C8F2_8T2; (113 ± 5) K para la muestra C8F2_8T1; (224 ± 4) K para la muestra C8F2_2T2 y $(254,05 \pm 0,5)$ K para la muestra C8F2_2T1. Tomando en cuenta que para la muestra C8F2_C2T1 la curva que se obtuvo era una curva con mucho ruido, el resultado obtenido no es fiel al comportamiento de la misma. Analizando el resto de los resultados obtenidos se observa una tendencia en la que a mayor diámetro de tubo se tendrá una θ más cercano a la temperatura ambiente (300 K).

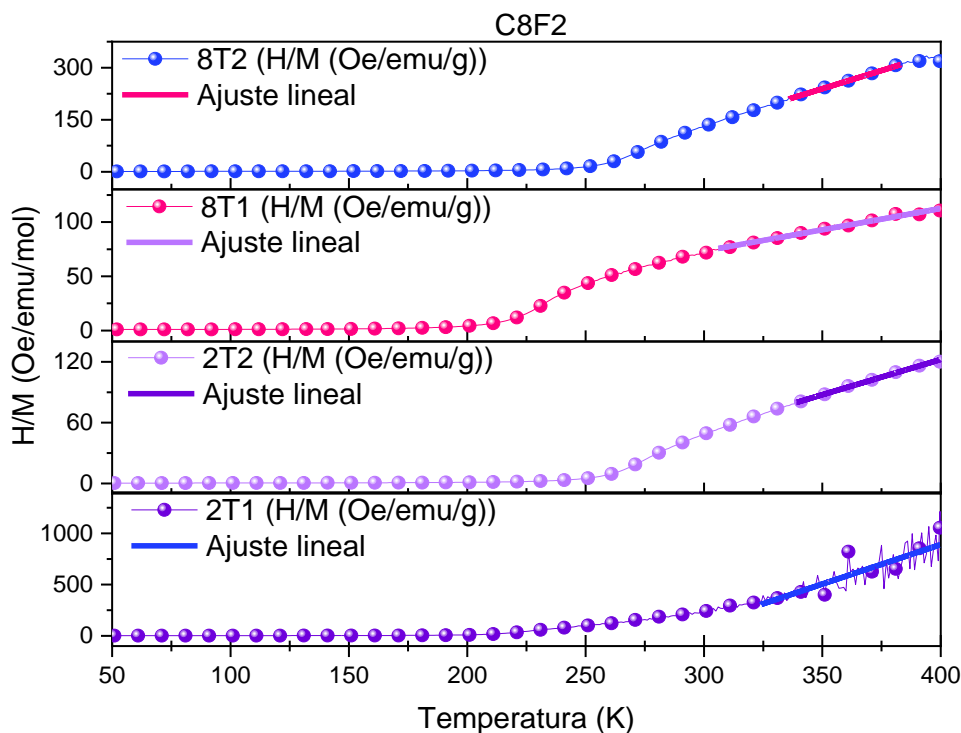


Figura 5.9. Curvas del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para el grupo de muestras C8F2_8T2, C8F2_8T1, C8F2_2T2 y C8F2_2T1.

En la Figura 5.10 se observan todas las curvas $M(T)$ obtenidas para la muestra con dopaje $x = 0,5$ de Fe, apreciándose que para la muestra C5F5_2T2, hay una mayor magnetización seguida por la muestras C5F5_8T2, C5F5_8T1 y C5F5_2T1. Apreciándose una clara separación de la curva ZFC de las curvas FCC y FCW, indicando un bloqueo en los momentos magnéticos de todas las muestras, asociándose una temperatura de bloqueo (T_B). Los valores de las T_B se encuentran en la Tabla 5.4, para las muestras C5F5_2T2 y C5F5_8T2 es (100 ± 1) K, para la muestra C5F5_8T1 es de (170 ± 1) K y para la muestra C5F5_2T1 de (140 ± 1) K.

Agrupando los comportamientos magnéticos fijándose sólo en el tratamiento térmico, se puede apreciar que las muestras con tratamiento térmico 2 de 1.000°C (C5F5_8T2 y C5F5_2T2), tienen una separación de la curva ZFC de las curvas FCC y FCW similares entre sí, teniendo una T_B cercana. Las curvas de las muestras tratadas a 800°C , tienen un comportamiento similar entre ellas con una T_B cercana, su comportamiento es distinto a las muestras con tratamiento térmico de 1.000°C . Esto sugiere una clara influencia del tratamiento térmico en las propiedades magnéticas de este grupo de muestras.

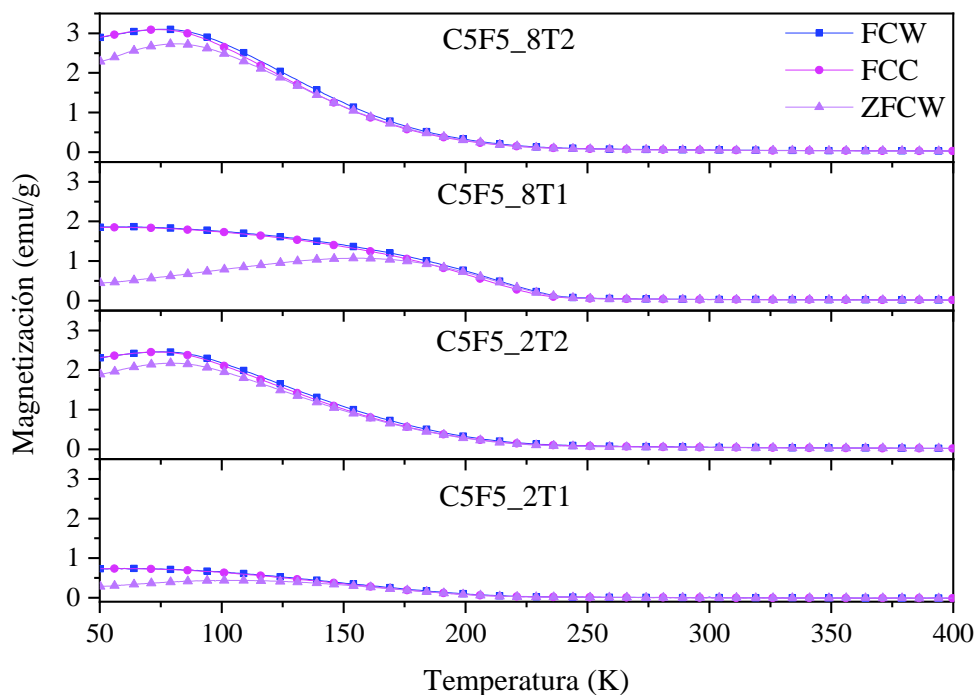


Figura 5.10. Curvas M(T) de las muestras C5F5 con los distintos tamaños de poros y tratamientos térmicos a 1.000 Oe.

La influencia del diámetro externo y el tamaño de partícula en las muestras de la Figura 5.10, se observa en la diferencia de la magnetización máxima alcanzada, donde la muestra C5F5_2T2 alcanza un mayor valor de magnetización máxima con su morfología de nanohilo, con un valor de diámetro igual al tamaño de partícula de (156 ± 3) nm. Siguiendo en orden decreciente la magnetización máxima de la muestra C5F5_8T1, con un diámetro de nanotubo de (727 ± 5) nm, conformado por un tamaño de partícula promedio de 70 nm. Luego, está la muestra C5F5_8T2 con nanotubos de diámetro externo de (554 ± 6) nm, conformado por nanopartículas chicas que no se alcanzaron a medir. Por último, están los valores de la magnetización máxima de la muestra C5F5_2T1, para la cual, se obtuvo una morfología de nanotubo con diámetro externo de (154 ± 2) nm, con tamaño de partícula entre 50 nm y 80 nm. En este grupo de muestras se relaciona la dependencia del tamaño de partícula con los valores de magnetización máxima alcanzados.

En la Figura 5.11 se muestra el inverso de la susceptibilidad para las muestras con dopaje $x = 0,5$ de Fe. Los valores obtenidos de θ , coinciden con el comportamiento magnético estudiado a partir de las curvas $M(T)$, donde la muestra C5F5_2T2 tiene un valor de (232 ± 7) K, más cercano a la temperatura ambiente (300 K), siguiendo la muestra C5F5_2T1 con un valor de (224 ± 7) K, la muestra C5F5_8T1 con (212 ± 9) K y por último, la muestra C5F5_8T2 con un valor de (186 ± 4) K. Teniendo en cuenta que para la muestra C5F5_2T1 la curva del inverso de la susceptibilidad obtenida, era una con mucho ruido, el resultado obtenido no es fiel al comportamiento de la misma, y por consiguiente, no sigue el comportamiento mostrado en la curva $M(T)$.

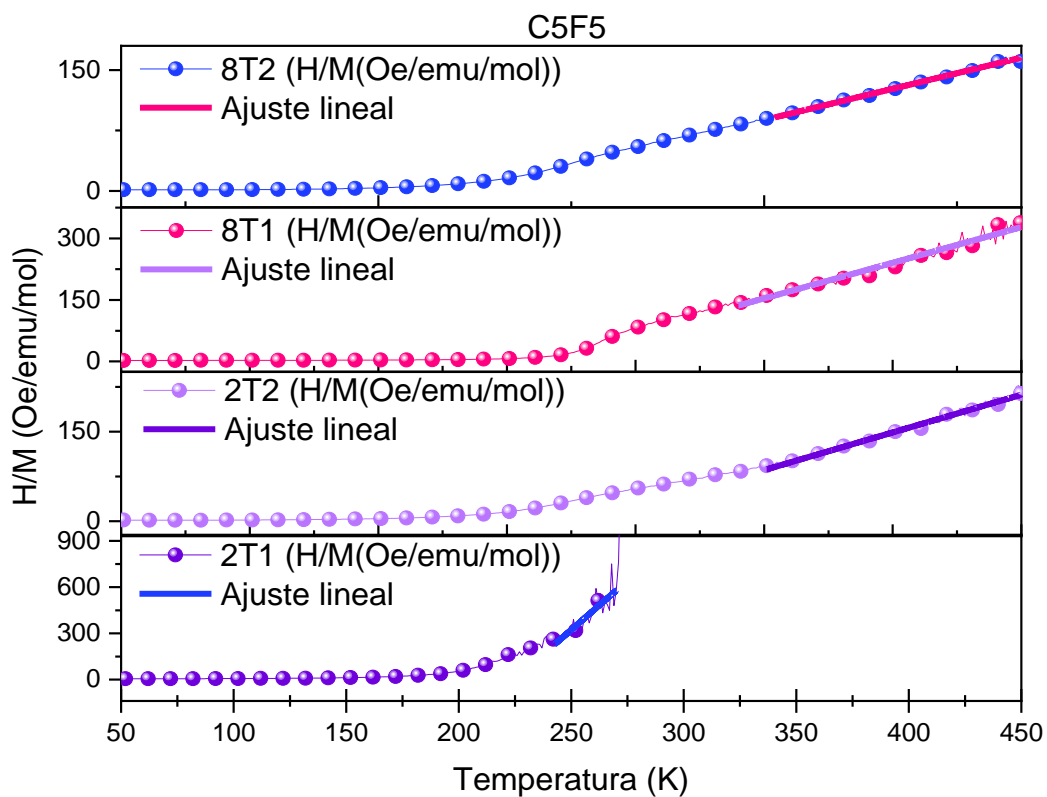


Figura 5.11. Curvas del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para el grupo de muestras C5F5_8T2, C5F5_8T1, C5F5_2T2 y C5F5_2T1.

En la Figura 5.12 se observan todas las curvas $M(T)$ obtenidas para la muestra con dopaje $x = 0,8$ de Fe, apreciándose que para la muestra C2F8_8T2, existe una mayor magnetización seguida por la muestras C2F8_8T1, C2F8_2T1 y C2F8_2T2. Observándose una clara separación de la curva ZFC de las curvas FCC y FCW, como señal de un bloqueo en los momentos magnéticos de todas las muestras, asociado a una

T_B . Los valores de las T_B se obtuvieron usando como criterio el punto de separación de la curva ZFC de la FCC, este punto de separación es distinto para cada muestra, porque la curva ZFC para las muestras C2F8_2T1 y C2F8_2T2 tienen un comportamiento que no decae del todo, sino que en un punto intenta aumentar. El punto de separación para muestra C2F8_8T2 es de (250 ± 1) K, para la muestra C2F8_8T1 es de (370 ± 1) K, en la muestra C2F8_2T2 es de (270 ± 1) K y en la C2F8_2T1 de (375 ± 1) K.

Es notoria la similitud del comportamiento de las curvas de las muestras C2F8_8T1 y C2F8_2T1, mostradas en la Figura 5.12. Estas muestras tienen un tratamiento térmico de 800 °C. La morfología de ambas es de nanotubos, para la muestra C2F8_8T1 con tamaño de diámetro mayor, de (649 ± 4) nm, y menor para el diámetro de la muestra C2F8_2T1 con un valor de (173 ± 2) nm. Con respecto al tamaño de partícula no se puede comparar, puesto que no se tiene un valor promedio para la muestra C2F8_8T1.

Las curvas ZFC de las muestras con menor tamaño de poro de 200 nm (C2F8_2T2 y C2F8_2T1), son similares, pero en la muestra C2F8_2T2 se observa un claro aumento de la magnetización por debajo de los (125 ± 1) K. Observando los comportamientos de todas las curvas de 400 K hacia abajo, se puede ver que en la muestra C2F8_8T2 viene de una curva de una magnetización tendiendo a cero, pasa a un aumento de la magnetización y posterior separación alrededor de los (250 ± 1) K, mientras que el resto de las muestras, vienen con una magnetización mayor a cero de temperaturas mayores a los 400 K.

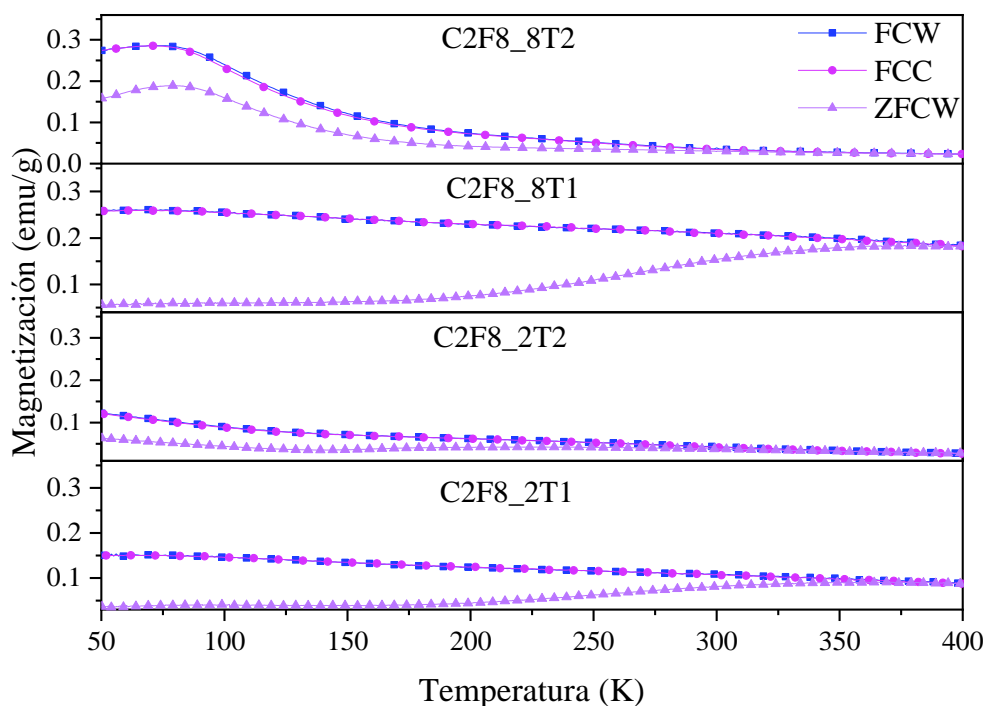


Figura 5.12. Curvas M(T) de las muestras C2F8 con los distintos tamaños de poros y tratamientos térmicos a 1.000 Oe.

En la Figura 5.13 se muestra el inverso de la susceptibilidad para las muestras con dopaje $x = 0,8$ de Fe. Los valores obtenidos de θ , coinciden con el comportamiento magnético estudiado a partir de las curvas M(T) mostrados en la Tabla 5.4. Para la muestra C2F8_8T1 se obtuvo un valor de (324 ± 7) K, siendo esta la que tiene el diámetro más grande obtenido en este grupo de muestras, con un valor de (649 ± 4) nm, para el resto de las muestras se obtuvieron valores de θ por debajo de los 150 K.

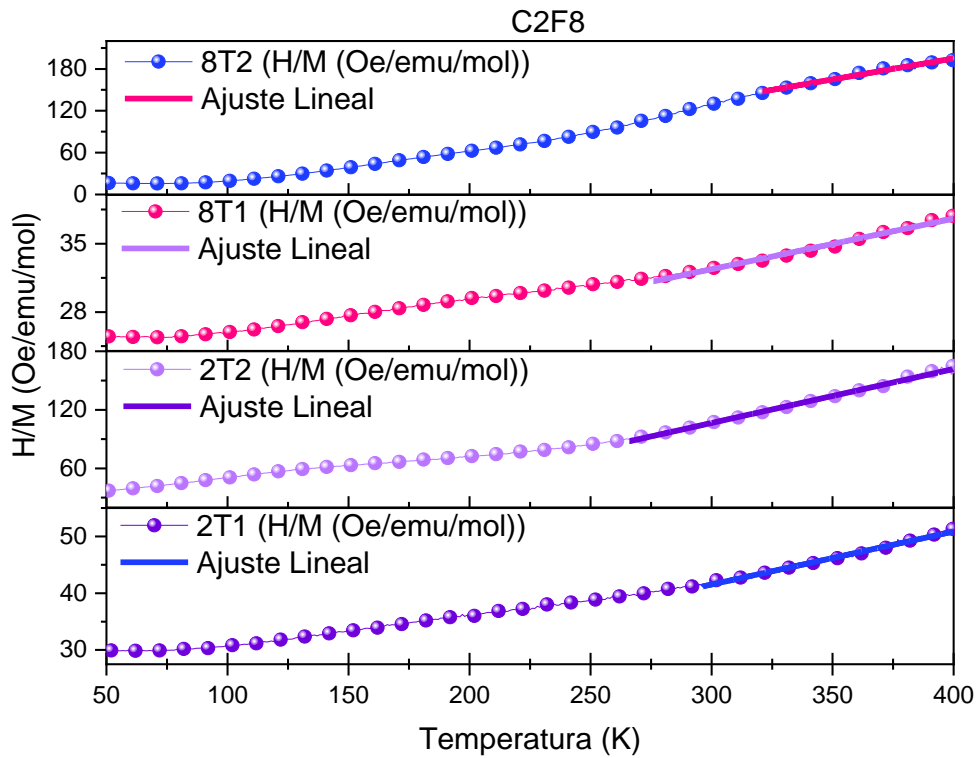


Figura 5.13. Curvas del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para el grupo de muestras C2F8_8T2, C2F8_8T1, C2F8_2T2 y C2F8_2T1.

Uno de los principales parámetros estudiados del comportamiento magnético a partir de las curvas de magnetización en función de la temperatura $M(T)$, es la temperatura de Curie en función de los tamaños de poro y el tratamiento térmico de cada muestra. Esta T_c se ha obtenido por distintos métodos, entre los cuales están el método del inverso de la temperatura, y otro método del que se obtiene el valor es a partir de ubicar el máximo de la derivada de la magnetización de la curva FCC, los resultados se presentan en la Figura 5.14, Figura 5.15 y Figura 5.16.

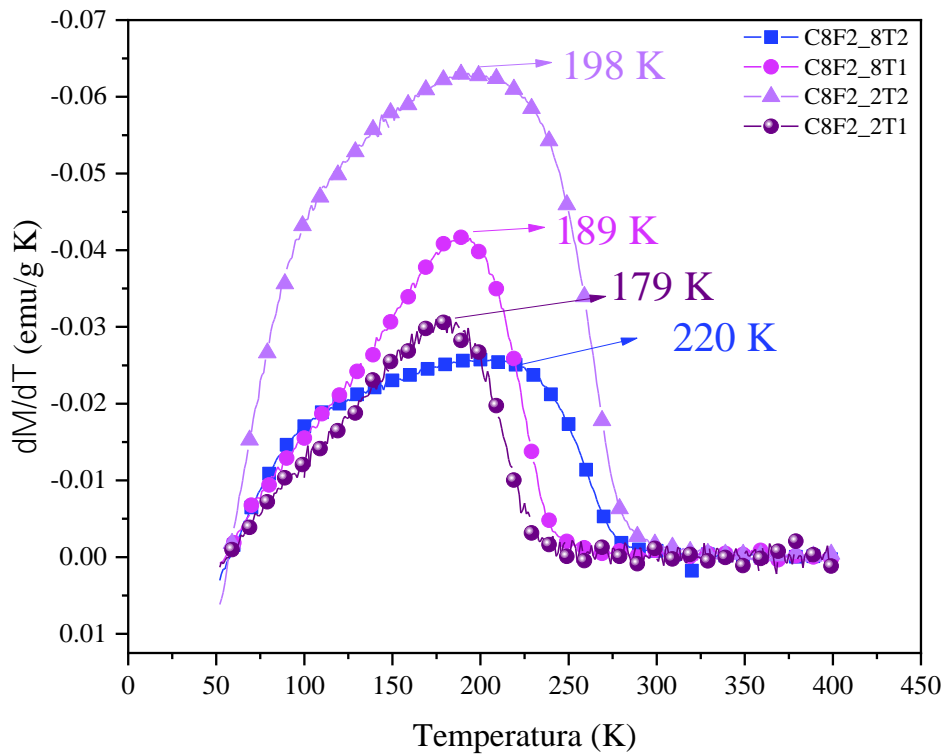


Figura 5.14. Derivada de M en función de la Temperatura de la curva FCC a 1000 Oe para las muestras C8F2 con los distintos tamaños de poros y tratamientos térmicos.

En la Figura 5.14 se observan las derivadas de las curvas FCC en función de la temperatura para las muestras con dopaje $x = 0,2$ de Fe, los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5.5. Enfocando el análisis en la relación de la T_C con el tamaño de partícula, para la muestra C8F2_8T2 se tiene una T_C de (220 ± 1) K, seguido por el de la muestra C8F2_2T2 con una T_C de (198 ± 1) K, la muestra C8F2_8T1 con una T_C de (189 ± 1) K, y por último la muestra C8F2_2T1 con una T_C de (181 ± 1) K. Esta secuencia en el comportamiento de la T_C coincide con la de los valores de tamaño de partícula, siguiendo un patrón donde a mayor tamaño de partícula su T_C será más cercana a la temperatura ambiente (300 K).

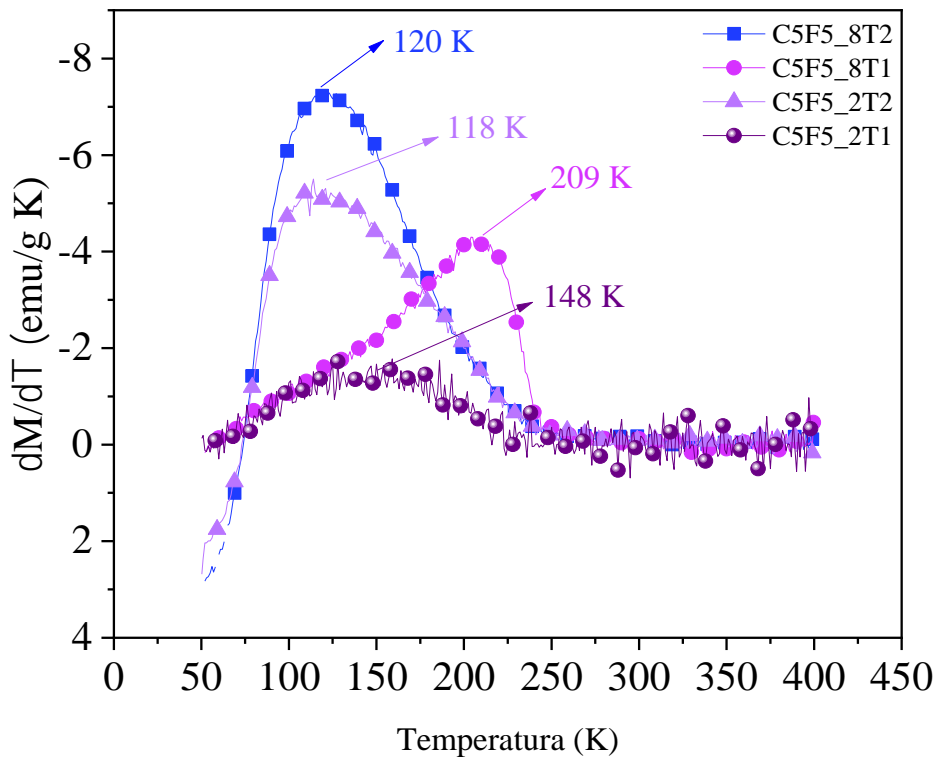


Figura 5.15. Derivada de M en función de la Temperatura de la curva FCC a 1000 Oe para las muestras C5F5 con los distintos tamaños de poros y tratamientos térmicos.

Se observan las derivadas de las curvas FCC en función de la temperatura para las muestras con dopaje $x = 0,5$ de Fe, en la Figura 5.15, los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5.5. Orientando el análisis en la relación de la T_C con el tamaño de partícula, para la muestra C5F5_8T1 se tiene una T_C de (209 ± 1) K, seguido por el de la muestra C5F5_8T2 con una T_C de (120 ± 1) K, la muestra C5F5_2T1 con una T_C de (119 ± 1) K, y por último la muestra C5F5_2T2 con una T_C de (118 ± 1) K. Esta secuencia en el comportamiento de la T_C coincide con la secuencia de los valores de diámetro externo, siguiendo un patrón donde a mayor diámetro externo del nanotubo o nanohilo su T_C será más cercana a la temperatura ambiente (300 K). En el caso de las muestras C5F5_2T2 y C5F5_2T1 los tamaños de diámetro son cercanos y esto se refleja en su derivada, siendo los valores de T_C muy similares entre sí.

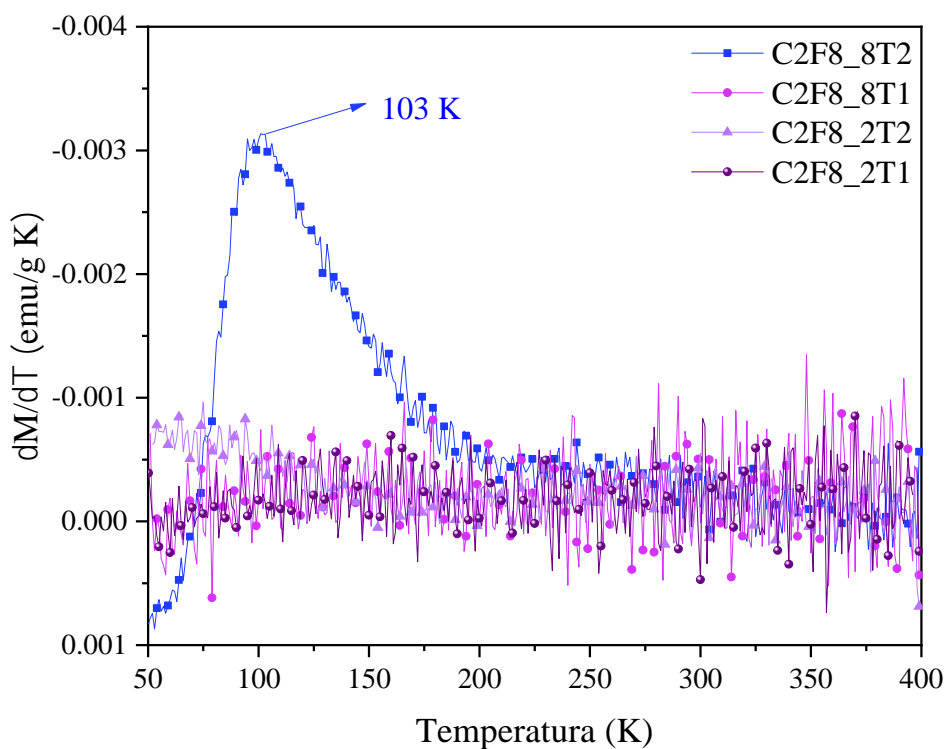


Figura 5.16. Derivada de M en función de la Temperatura de la curva FCC a 1000 Oe para las muestras C2F8 con los distintos tamaños de poros y tratamientos térmicos.

En la Figura 5.16, se observan las derivadas de las curvas FCC en función de la temperatura para las muestras con dopaje $x = 0,8$ de Fe, los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5.5. Enfocando el análisis en la relación de la T_C con el tamaño de partícula, para la muestra C2F8_8T2 se tiene una T_C de (103 ± 1) K, esta es la única muestra que exhibe un máximo de la derivada que se asocia a una transición de comportamiento FM, el resto de las muestras no exhiben una transición en el rango de las temperaturas estudiadas. En la muestra C2F8_8T1 se alcanza a ver que la curva va en ascenso sugiriendo que existe un máximo por debajo de los 50 K.

Muestra	$M_s \left(\frac{emu}{g} \right)$ a 50 K	H_C (Oe) a 50 K	θ (K) a 50 K	$(T_B \pm 1)$ K	$\mu_{eff}^{exp} (\mu_B)$	$(T_C \pm 1)$ K
C2T1	11,53	1382	2469,09	204	$2,92 \pm 0,001$	192
C2T2	28,04	2658	246,2	253	$3,05 \pm 0,01$	205

C8T1	15,72	1123	230,9	230	$2,583 \pm 0,003$	198
C8T2	34,43	1382	252,2	241	$3,26 \pm 0,02$	207
C8F2_2T1	10,97	1011,50	$254,0 \pm 0,5$	224	$6,38 \pm 0,01$	183
C8F2_2T2	19,92	840,50	224 ± 4	179	$3,39 \pm 0,01$	195
C8F2_8T1	11,40	1157,72	113 ± 5	175	$4,51 \pm 0,02$	194
C8F2_8T2	8,09	813,19	236 ± 6	178	$1,95 \pm 0,01$	206
C5F5_2T1	2,45	659,34	224 ± 55	146	$0,79 \pm 0,05$	119
C5F5_2T2	8,09	122,38	232 ± 7	80	$2,52 \pm 0,02$	118
C5F5_8T1	5,022	1171,54	212 ± 9	183	$2,15 \pm 0,02$	209
C5F5_8T2	10,56	135,89	186 ± 4	100	$3,22 \pm 0,01$	120
C2F8_2T1	0,913	2264,37	145 ± 4	376	$9,27 \pm 0,03$	-
C2F8_2T2	0,995	52,97	107 ± 3	340	$3,81 \pm 0,01$	-
C2F8_8T1	1,075	3647,12	324 ± 7	376	$12,42 \pm 0,06$	-
C2F8_8T2	1,53	84,81	76 ± 7	300	$3,64 \pm 0,03$	103
F2T2	0,69	1711,85	-	375	-	-
F8T2	0,65	2461,45	-	325	-	-

Tabla 5.4. Valores característicos de las propiedades magnéticas de las muestras.

En el estudio de las curvas $M(T)$ realizadas anteriormente, se enfocó el análisis en la influencia del tamaño de poro y el tratamiento térmico sobre el comportamiento magnético de las muestras. Ahora, se enfocará en la influencia del dopaje en el comportamiento magnético de las mismas, para ello se graficaron 4 grupos de curvas $M(T)$ de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ para los dopajes $x = 0; 0,2; 0,5; 0,8$ y 1, agrupadas por tamaño de poro y tratamiento térmico.

En la Figura 5.17, se muestran las curvas $M(T)$ de las muestras $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,2; 0,5$ y $0,8$), con tamaño de poro 200 nm y tratamiento térmico de 800 °C medidas a 1.000 Oe. En las curvas de las muestras C2T1, C8F2_2T1 y C5F5_2T1, se observa una continuidad de descenso en la separación de la curva ZFC hacia bajas temperaturas, es decir, hay un corrimiento hacia bajas temperaturas de la T_B . Mientras que para la muestra C2F8_2T1 la T_B llega a un valor de (376 ± 1) K, este comportamiento no sigue con la

secuencia vistas para las muestras C2T1, C8F2_2T1 y C5F5_2T1. Ahora bien, en los valores de magnetización máxima, es importante resaltar que a medida que se agrega más hierro a la muestra los valores disminuyen.

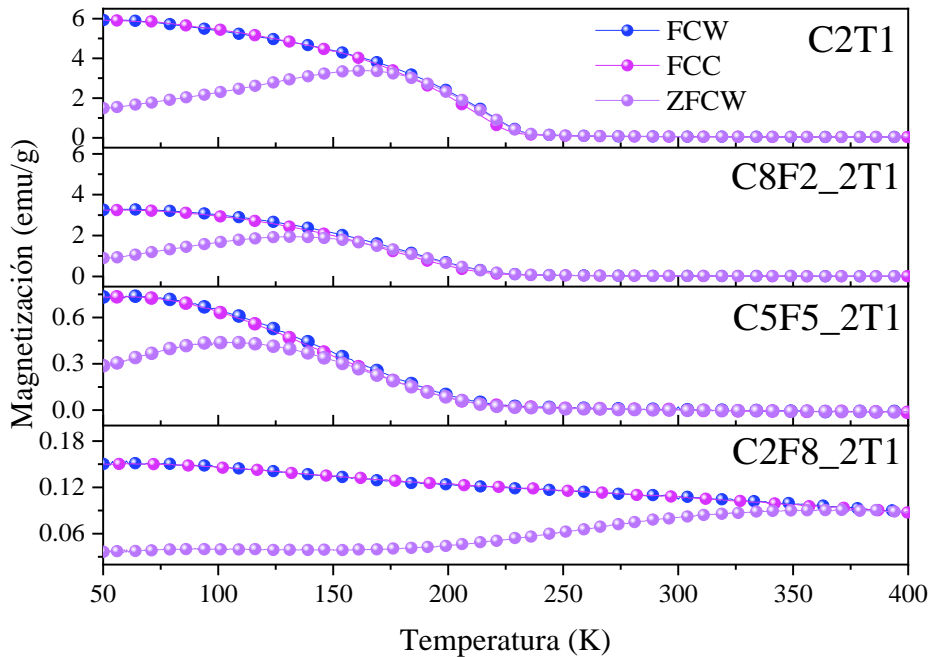


Figura 5.17. Curvas $M(T)$ de las muestras de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,2, 0,5$ y $0,8$) con tamaño de poro 200 nm y tratamiento térmico de 800 °C, medidos a 1.000 Oe.

Las curvas $M(T)$ de las muestras $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,2; 0,5; 0,8$ y 1), con tamaño de poro 200 nm y tratamiento térmico de 1.000 °C medidas a 1.000 Oe, se muestran en la Figura 5.18. En la magnetización máxima de las curvas se observa un decrecimiento del valor, partiendo de la muestra C2T2 y finalizando en la muestra F2T2, lo que indica que a mayor dopaje de hierro, hay una menor magnetización máxima de las muestras. El valor al que la curva ZFCW comienza a distinguirse de FCW y FCC indica la temperatura de bloqueo T_B , que para las muestras F2T2 y C2F8_2T2 ocurre en la misma temperatura (376 ± 1) K. Mientras que para las curvas de las muestras C2T2, C8F2_2T2 y C5F5_2T2, se observa una continuidad de descenso en la separación de la curva ZFC hacia bajas temperaturas, es decir, hay un corrimiento hacia bajas temperaturas de la T_B . Es importante señalar que en la muestra C2F8_2T2, la curva ZFC muestra un

comportamiento con dos picos, uno cerca de 200 K y el otro se presume que está por debajo de 50 K.

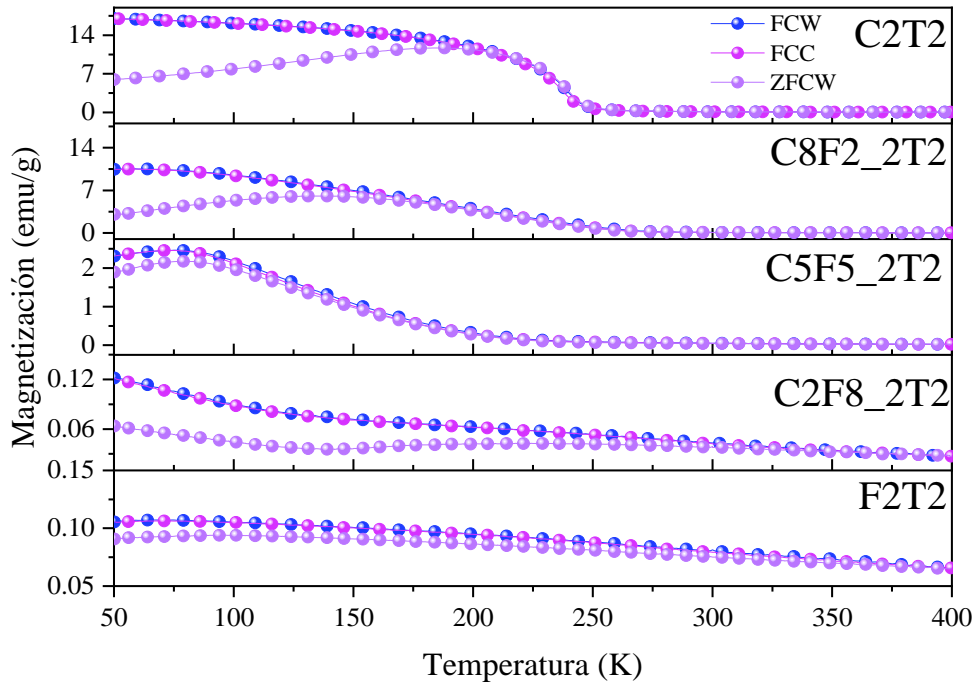


Figura 5.18. Curvas M(T) de las muestras de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,2, 0,5, 0,8$ y 1) con tamaño de poro 200 nm y tratamiento térmico de $1.000\text{ }^\circ\text{C}$, medidos a 1.000 Oe .

En la Figura 5.19, se muestran las curvas M(T) de las muestras $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,2; 0,5$ y $0,8$), con tamaño de poro 800 nm y tratamiento térmico de $800\text{ }^\circ\text{C}$ medidas a 1.000 Oe . En la magnetización máxima de las curvas se observa un decrecimiento del valor, partiendo de la muestra C8T1 y finalizando en la muestra C2F8_8T1. Esto indica que al igual que en las figuras anteriores que a mayor dopaje de hierro, hay una menor magnetización máxima de las muestras. La temperatura de bloqueo T_B para las muestras C8T1 y C8F2_8T1, decrece a medida que se aumenta el dopaje de Fe y para las muestras C5F5_8T1 y C2F8_8T1, aumenta con el dopaje de hierro, teniendo un valor de $(376 \pm 1)\text{ K}$ para la muestra C2F8_8T1.

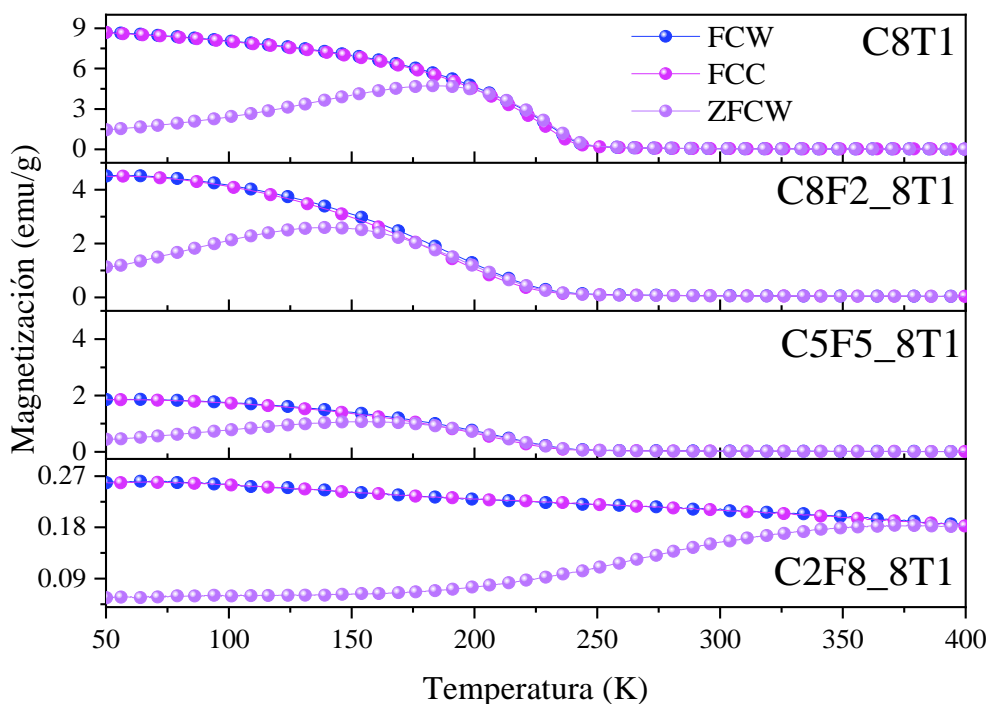


Figura 5.19. Curvas M(T) de las muestras de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,2, 0,5$ y $0,8$) con tamaño de poro 800 nm y tratamiento térmico de 800 °C, medidos a 1.000 Oe.

En la Figura 5.20, se muestran las curvas M(T) de las muestras $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,2; 0,5; 0,8$ y 1), con tamaño de poro 800 nm y tratamiento térmico de 1.000 °C medidas a 1.000 Oe. En la magnetización máxima de las curvas se observa un decrecimiento del valor partiendo de la muestra C8T2 y finalizando en la muestra F8T2, lo que nos indica que a mayor dopaje de Fe, hay una menor magnetización máxima de las muestras. Analizando la temperatura de bloqueo T_B se nota que las muestras F8T2 y C2F8_8T2, tienen una T_B cercana a la temperatura ambiente con valores de (325 ± 1) K y (300 ± 1) K, respectivamente. En la T_B de las muestras C8T2, C8F2_8T2 y C5F5_8T2, se observa una continuidad de descenso en la separación de la curva ZFC hacia bajas temperaturas, es decir, hay un corrimiento hacia bajas temperaturas de la T_B .

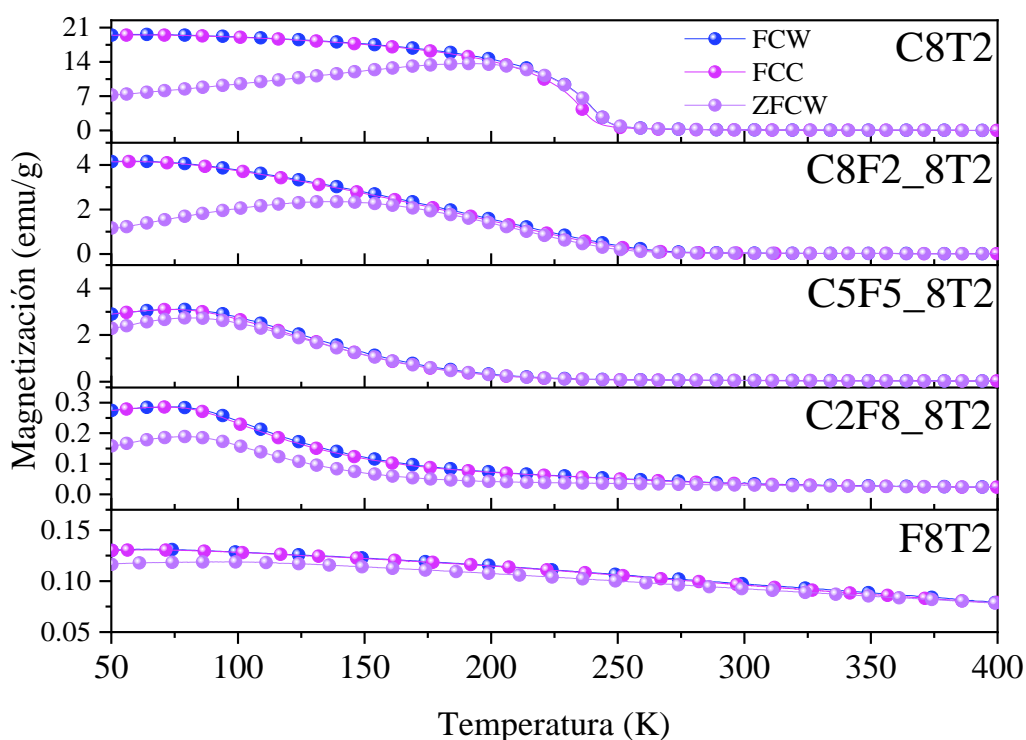


Figura 5.20. Curvas $M(T)$ de las muestras de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,2, 0,5, 0,8$ y 1) con tamaño de poro 800 nm y tratamiento térmico de $1.000 \text{ }^\circ\text{C}$, medidos a 1.000 Oe .

Siguiendo con el análisis enfocado en la influencia del dopaje en las propiedades magnéticas, se estudiará la T_C obtenida de la derivada de la curva FCC en función de la temperatura. En la Tabla 5.5 se presenta en el grupo de muestras con tamaño de poro de 200 nm y tratamiento térmico de $800 \text{ }^\circ\text{C}$, una disminución en los valores de la T_C , desde la muestra C2T1 hasta la muestra C5F5_2T1; para la muestra C2F8_2T1, no se observó una transición magnética en el rango de temperaturas estudiado.

En el grupo de muestras con tamaño de poro de 200 nm y tratamiento térmico de $1.000 \text{ }^\circ\text{C}$, hay una disminución en los valores de la T_C , desde la muestra C2T2 hasta la muestra C5F5_2T2. Para las muestras con más dopaje de Fe (C2F8_2T2 y F2T2), no se observó una transición magnética en el rango de temperaturas estudiado.

En el grupo de muestras con tamaño de poro de 800 nm y tratamiento térmico de $800 \text{ }^\circ\text{C}$, se obtuvo una T_C mayor para la muestra C5F5_8T1 que para las muestras C8T1 y C8F2_8T1. Esto se puede relacionar con que el tamaño de partícula de C5F5_8T1 es de

70 nm, mientras que, las muestras C8T1 y C8F2_8T1 tienen un tamaño de partícula que ronda los 50 nm.

En el grupo de muestras con tamaño de poro de 800 nm y tratamiento térmico de 1.000 °C, se obtuvo una disminución en los valores de la T_C desde la muestra C8T2 hasta la muestra C2F8_8T2. Para la ferrita F8T2 no se observó una transición magnética en el rango de temperaturas estudiado.

Muestra	($T_C \pm 1$) K	Muestra	($T_C \pm 1$) K	Muestra	($T_C \pm 1$) K	Muestra	($T_C \pm 1$) K
C2T1	192	C2T2	205	C8T1	198	C8T2	207
C8F2_2T1	183	C8F2_2T2	195	C8F2_8T1	194	C8F2_8T2	206
C5F5_2T1	119	C5F5_2T2	118	C5F5_8T1	209	C5F5_8T2	120
C2F8_2T1	-	C2F8_2T2	-	C2F8_8T1	-	C2F8_8T2	103
		F2T2	-			F8T2	-

Tabla 5.5. Valores obtenidos de la T_C a partir de la derivada de la curva FCC en función de la temperatura para las muestras $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,2; 0,5; 0,8$ y 1)

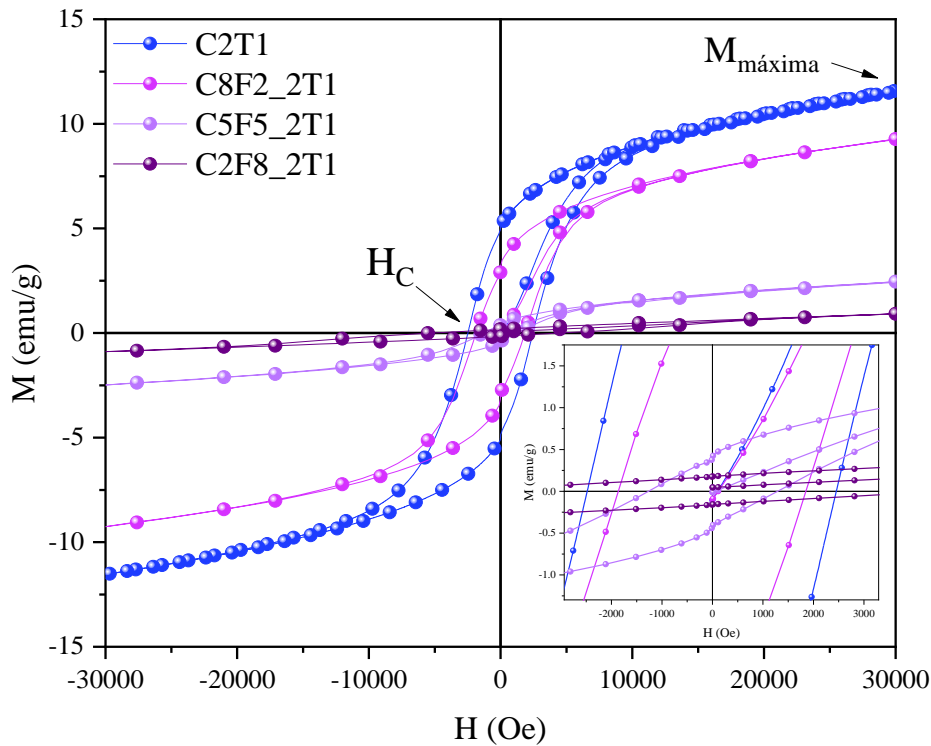


Figura 5.21. Curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado de las muestras con tamaño de poro 200 nm y tratamiento térmico de 800 °C, medidas a 50 K. El inset muestra las curvas $M(H)$ en la región de bajo campo.

El análisis de la magnetización en función del campo externo aplicado se muestra en la Figura 5.21 para todas las muestras 2T1. Exhibiendo un comportamiento de incremento de la magnetización, que parte de campo y magnetización nulos en la curva virgen en el centro, hasta llegar a una magnetización de saturación, y luego baja por otro camino, marcando un punto de magnetización remanente y un campo coercitivo, siguiendo un loop al que se le llama ciclo de histéresis. Para este grupo de muestras, se puede observar cómo el valor de $M_{máxima}$ disminuye a medida que aumenta el dopaje de hierro en el compuesto. Por otra parte, se puede observar en el inset cómo el H_C , en el caso de la muestra C2F8_2T1, es mayor que para el resto de las muestras, seguido por la muestra C2T1, C8F2_2T1 mientras la que tiene un H_C menor es la muestra C5F5_2T1.

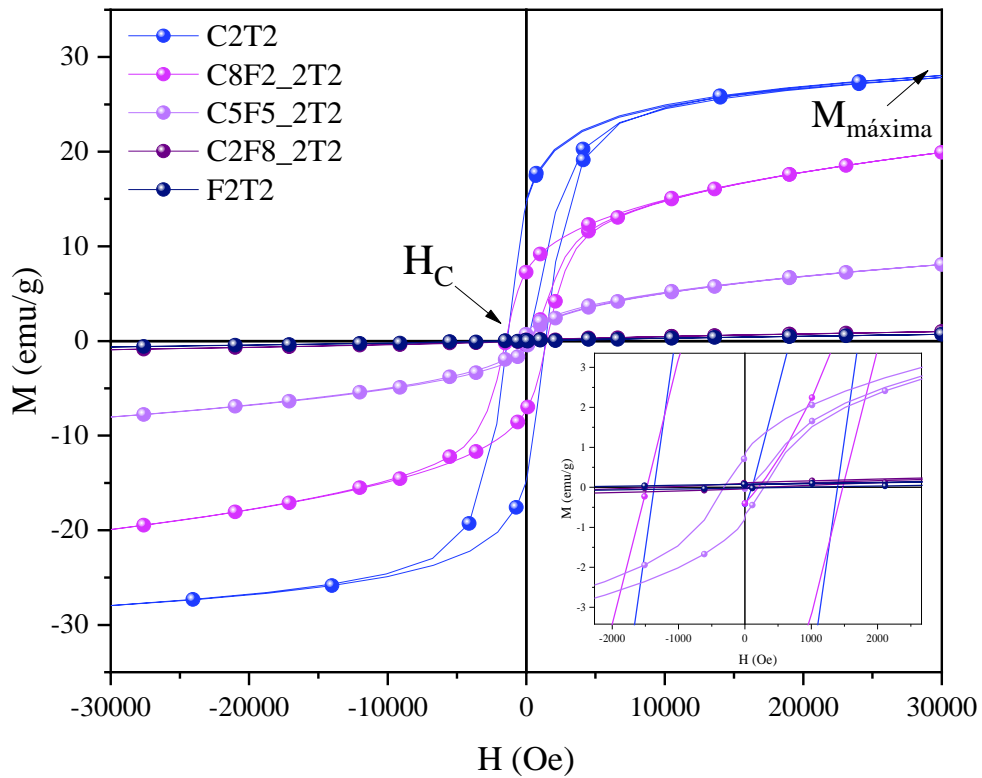


Figura 5.22. Curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado de las muestras con tamaño de poro 200 nm y tratamiento térmico de 1.000 °C, medidas a 50 K. El inset muestra las curvas M(H) en la región de bajo campo.

En la Figura 5.22, se muestran las curvas $M(H)$ para el grupo de muestras con tamaño de poro 200 nm y tratamiento térmico de 1.000 °C. Enfocándonos en la $M_{m\acute{a}xima}$, se puede observar un decrecimiento desde la muestra C2T2 hasta la muestra F2T2, mientras que en el H_C se observa el menor valor para la muestra C5F5_2T2 con 127 Oe. En este caso, se observa una tendencia que no es monótona, ya que en principio la cobaltita pura tiene un coercitivo que al aumentar el dopaje aumenta y luego se reduce con aumentos de dopajes superiores. Las muestras con mayor cantidad de Fe, exhiben una curva de histéresis con campos coercitivos por debajo de 1.000 Oe. Estas curvas son similares a las curvas que tienen un comportamiento superparamagnético y las curvas de las muestras con mayor cantidad de Fe, tienden a una curva paramagnética.

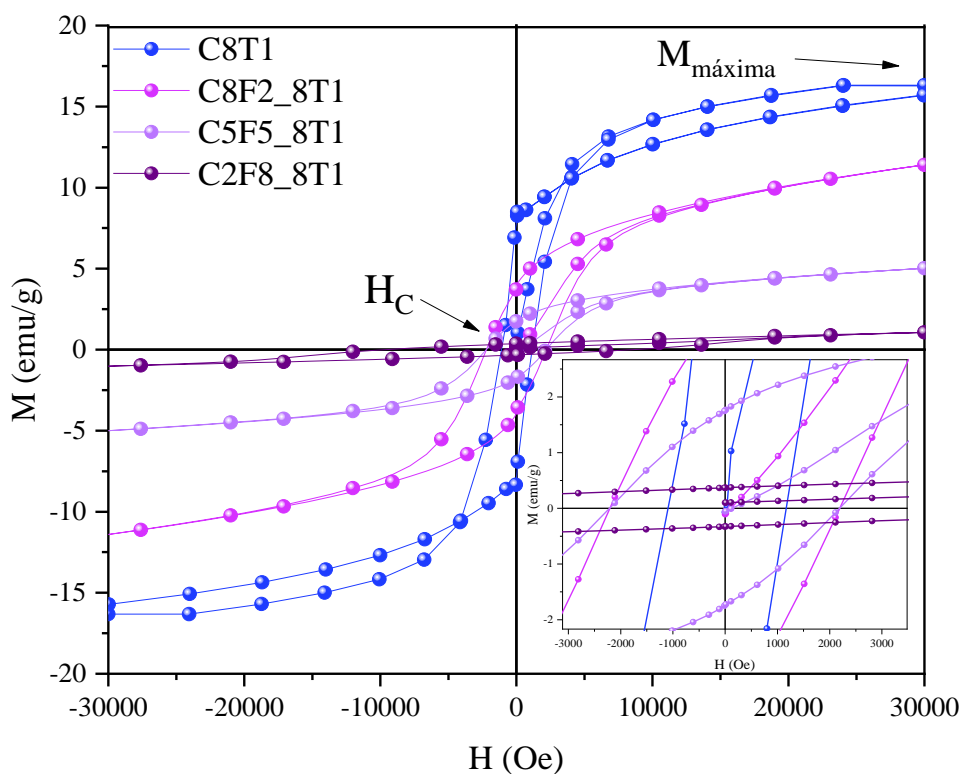


Figura 5.23. Curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado de las muestras con tamaño de poro 800 nm y tratamiento térmico de 800 °C, medidas a 50 K. El inset muestra las curvas $M(H)$ en la región de bajo campo.

En la Figura 5.23 se observan ciclos de histéresis para todas las muestras, con valores de $M_{\text{máxima}}$ que decrecen en función del dopaje de Fe. En el inset se aprecia una tendencia que no es monótona, la cobaltita pura tiene un coercitivo que primero aumenta al aumentar el dopaje de Fe y luego se reduce con aumentos de dopaje superiores.

En la Figura 5.24, hay una enorme diferencia entre $M_{\text{máxima}}$ de la muestra C8T2 y la muestra C5F5_8T2 (de alrededor de 25 emu/g). Comparando el valor de C5F5_8T2 con el resto de dopajes, los valores de $M_{\text{máxima}}$ son cercanos entre sí. Para la muestra C5F5_8T2, el valor de H_C es el más pequeño, mientras que el de C8F2_8T2 es el más grande. Las muestras con mayor dopaje de Fe (C2F8_8T2 y F8T2), presentan curvas con valores de $M_{\text{máxima}}$ reducidos y tendencia a un comportamiento PM.

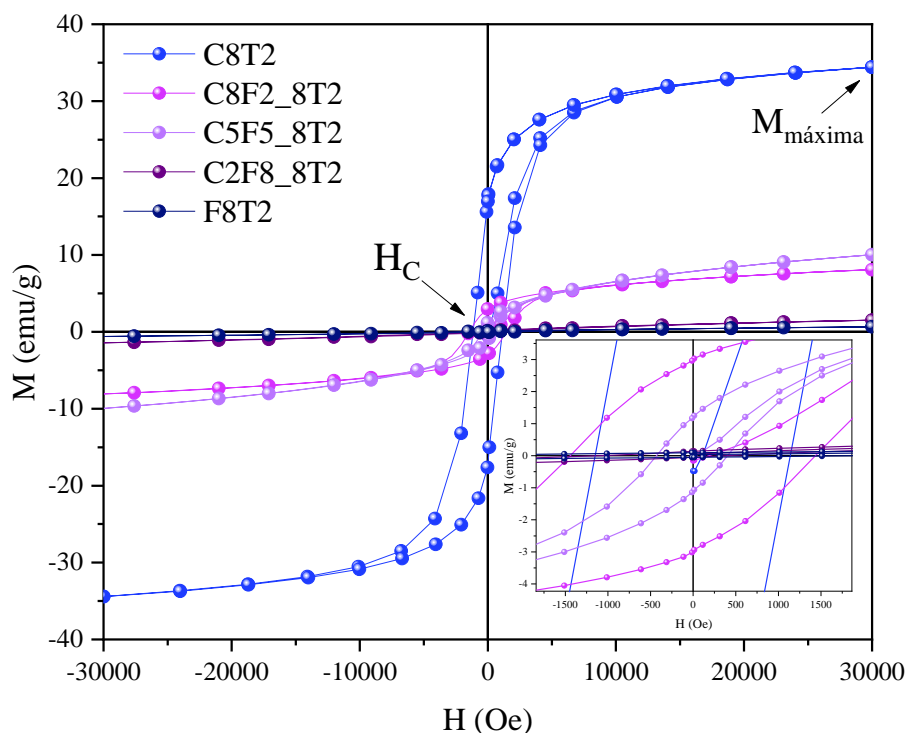


Figura 5.24. Curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado de las muestras con tamaño de poro 800 nm y tratamiento térmico de 1.000 °C, medidas a 50 K. El inset muestra las curvas M(H) en la región de bajo campo.

A partir de las mediciones de las curvas M vs H, se extrajo información de las magnetizaciones máximas ($M_{\text{máxima}}$) y campos coercitivos (H_c), detallada en la Figura 5.25 y Figura 5.26. Las curvas muestran un comportamiento similar a las curvas de magnetización en función de la temperatura medidas tipo FCC. En los casos de las muestras con mayor dopaje de Fe (C2F8_2T1, C2F8_2T2, C2F8_8T1 y C2F8_8T2), no hay una saturación del sistema claro en el rango de temperaturas medido. En la Figura 5.26, los campos coercitivos son anchos mostrando un comportamiento similar a los imanes permanentes, por lo que no se observa una transición en el rango de temperaturas estudiado.

Para las muestras con menor dopaje de Fe (C8F2_2T1, C8F2_2T2, C8F2_8T1, C8F2_8T2, C5F5_2T1, C5F5_2T2, C5F5_8T1 y C5F5_8T2), se puede ver una magnetización de saturación, específicamente para las muestras con diámetros de

nanotubos o nanohilos mayores, éstos exhiben un campo coercitivo menor, generalmente en el rango de temperaturas donde ocurre la transición.

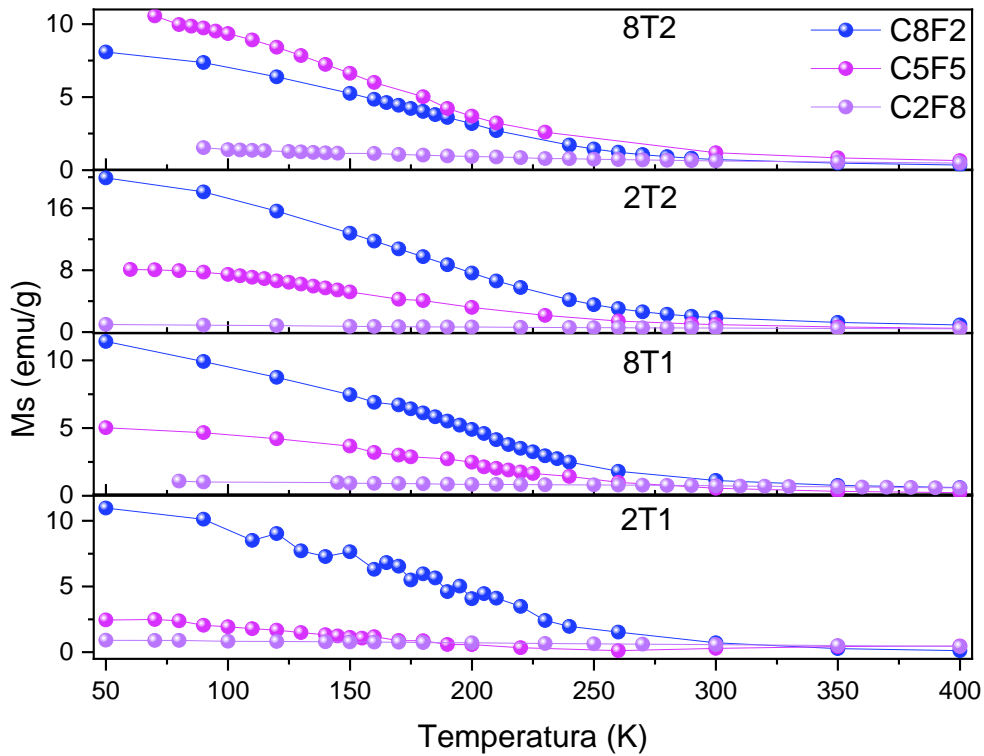


Figura 5.25. Magnetización de saturación máxima medida a cada temperatura para los dopajes C8F2, C5F5 y C2F8 con tamaños de poros de 200 nm y 800 nm a tratamientos térmicos de 800°C y 1.000°C.

Siguiendo con el estudio de las curvas de magnetización en función del campo, para conocer el orden de las transiciones magnéticas observadas a partir de estas curvas, se recurrió al método conocido como gráfico de Arrot, mostrado en la Figura 5.27, Figura 5.28, Figura 5.29 y Figura 5.30. Este método se detalla en el Capítulo 1.

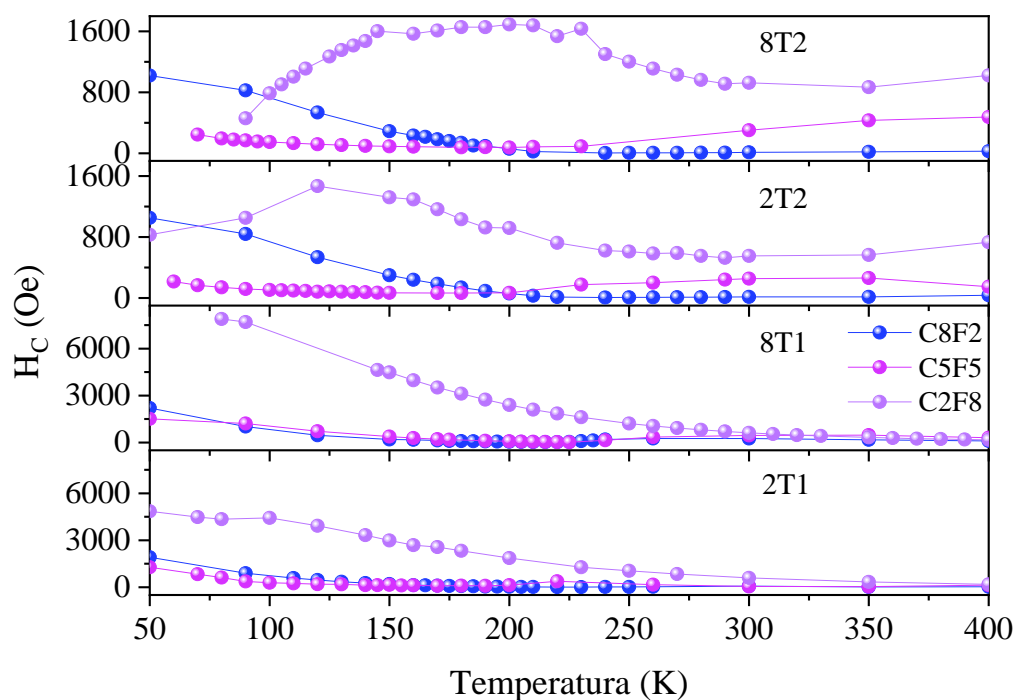


Figura 5.26. Campo coercitivo medido a cada temperatura para los dopajes C8F2, C5F5 y C2F8 con tamaños de poros de 200 nm y 800 nm a tratamientos térmicos de 800°C y 1.000°C.

Las pendientes calculadas a partir del método de Arrot están detalladas en la Tabla 5.6, son positivas, indicando una transición magnética de segundo orden, específicamente de un estado paramagnético de alta temperatura a uno ferromagnético a baja temperatura.

En la Figura 5.27 se observan pendientes positivas para las tres muestras, indicando que la transición es de segundo orden. Al estudiar la pendiente que se asocia a la transición, para la muestra C8F2_2T1 la T_C se observa en 175 K, mientras que para las muestras C5F5_2T1 y C2F8_2T1, no se observa la transición en el rango de temperaturas estudiado.

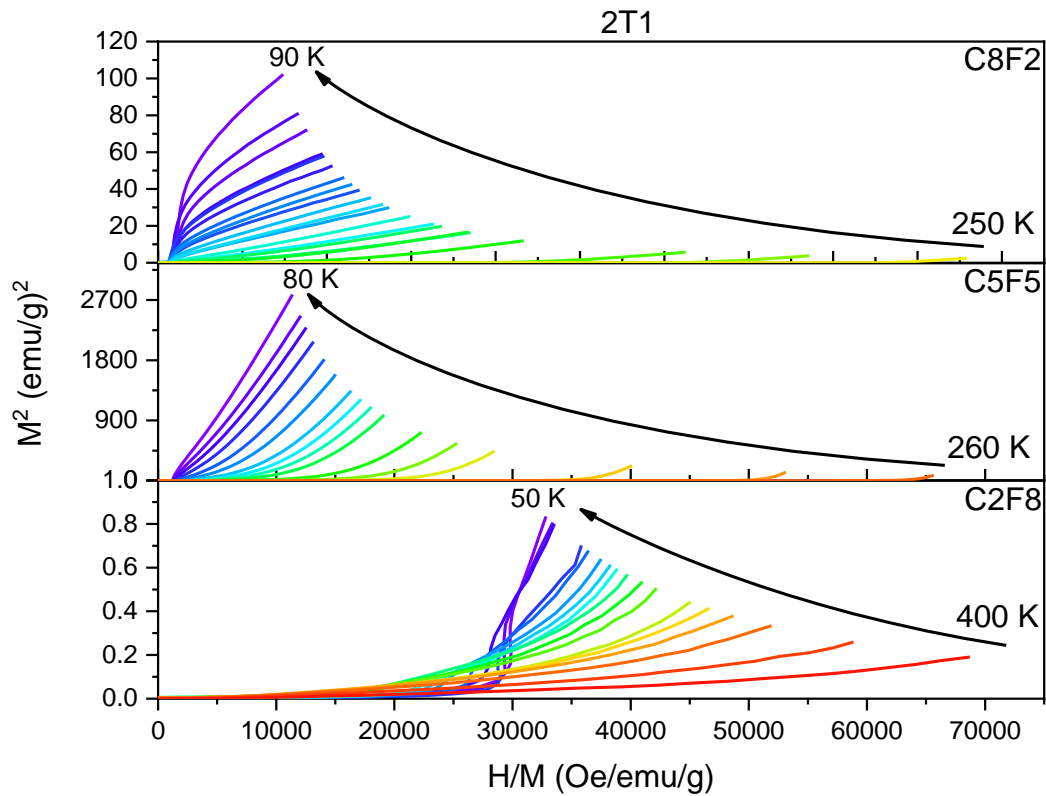


Figura 5.27. Curvas Arrot de las muestras dopadas con tamaño de poro de 200nm y tratamiento térmico a 800°C.

En la Figura 5.28, se obtienen pendientes positivas para las tres muestras, indicando que la transición es de segundo orden. Al estudiar la pendiente asociada a la transición, para la muestra C8F2_2T2 la T_C está en 150 K, para la muestra C5F5_2T2 es de 80 K y para la C2F8_2T2, la transición en el rango de temperaturas estudiado no se ve.

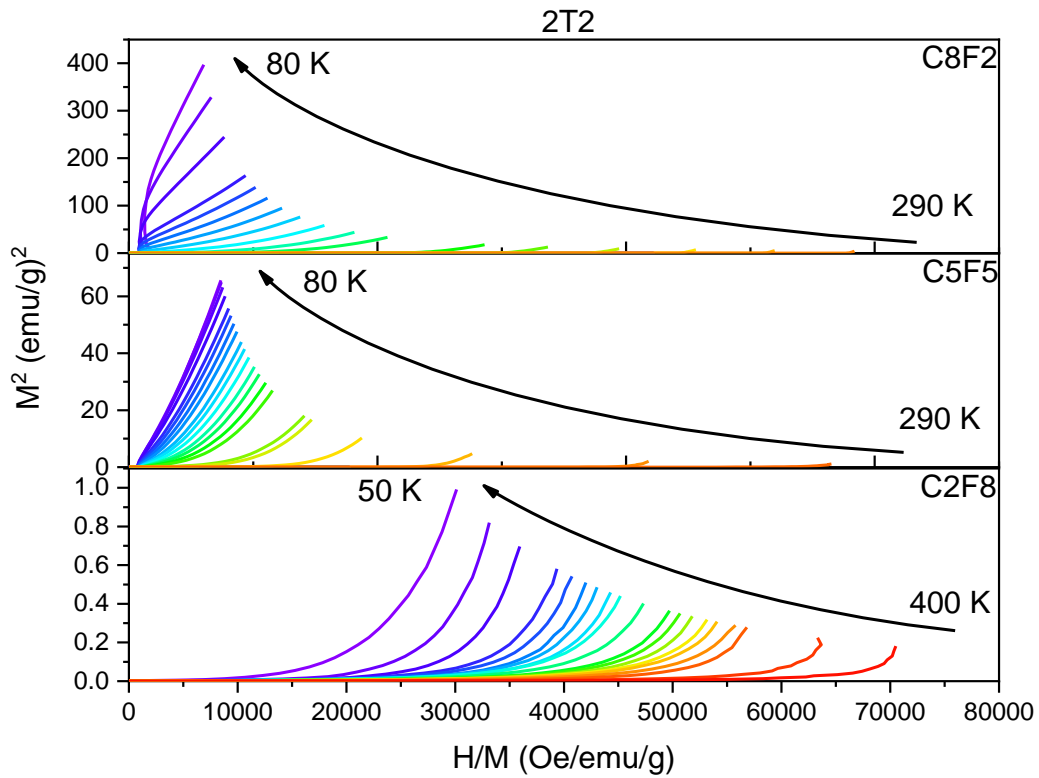


Figura 5.28. Curvas Arrot de las muestras dopadas con tamaño de poro de 200nm y tratamiento térmico a 1.000°C.

En la Figura 5.29 se observan pendientes positivas para las tres muestras señalando que la transición es de segundo orden. La pendiente que se asocia a la transición T_C , para la muestra C8F2_8T1 se ve en 170 K, para la muestra C5F5_8T1 en 190 K, y no se observa la transición en el rango de temperaturas estudiado para la C2F8_8T1.

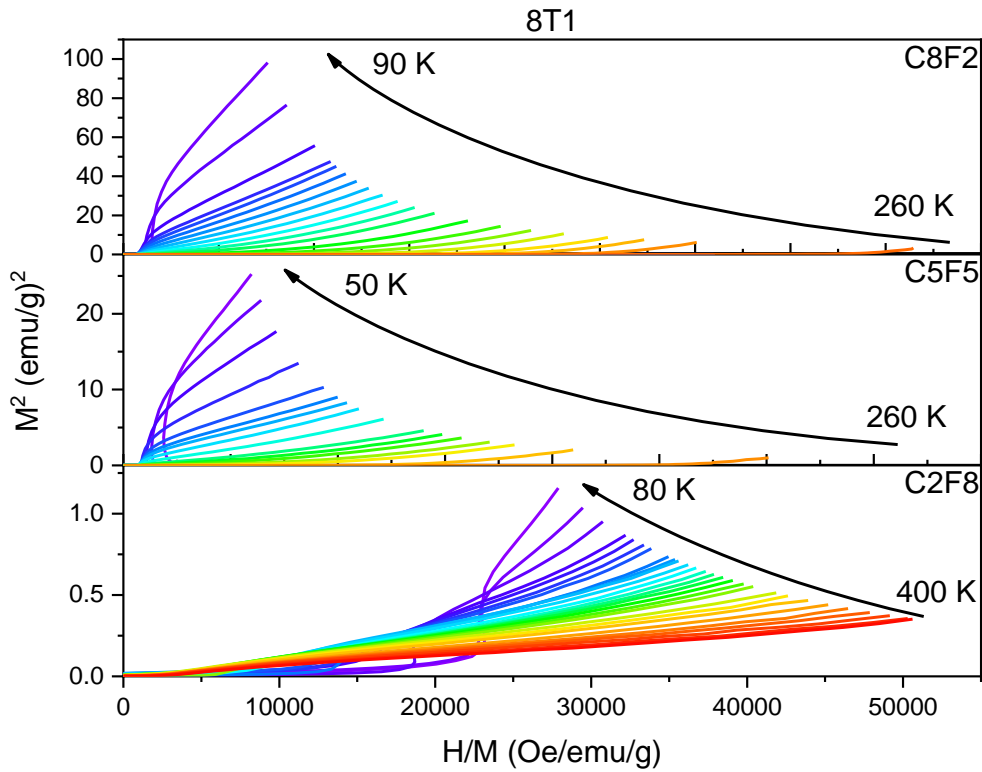


Figura 5.29. Curvas Arrot de las muestras dopadas con tamaño de poro de 800nm y tratamiento térmico a 800°C.

Las pendientes positivas para las tres muestras observadas en la Figura 5.30, denotan que tienen una transición de segundo orden. La pendiente asociada a la transición T_C , para la muestra C8F2_8T2 está en 165 K, para la muestra C5F5_8T1 en 70 K y para la C2F8_8T1 no presenta la transición en el rango de temperaturas estudiado. Todos los valores obtenidos a partir de estos gráficos se especifican en la Tabla 5.6.

En el estudio de las características magnéticas, las muestras con un mayor tamaño de partícula tienen una mayor magnetización y su temperatura de transición es mayor.

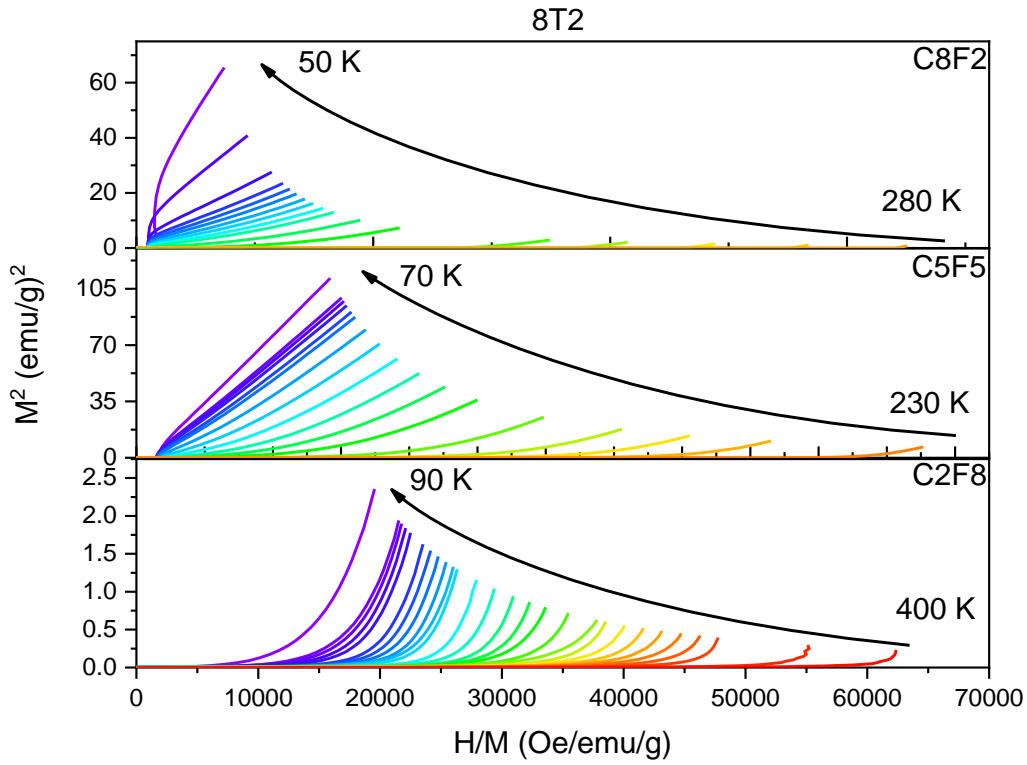


Figura 5.30. Curvas Arrot de las muestras dopadas con tamaño de poro de 800nm y tratamiento térmico a 1.000°C.

Muestra	(T _c ± 1) K	Pendiente (emu/gOe)
C8F2_8T2	165	$(3,41 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
C5F5_8T2	70	$(3,96 \pm 0,01) \times 10^{-2}$
C2F8_8T2	No se ve T _c	$(3,18 \pm 0,9) \times 10^{-6}$
C8F2_8T1	170	$(1,047 \pm 0,008) \times 10^{-2}$
C5F5_8T1	190	$(7,28 \pm 0,09) \times 10^{-4}$
C2F8_8T1	No pasa por la transición	No satura por lo tanto no tiene pendientes
C8F2_2T2	150	$(6,54 \pm 0,05) \times 10^{-2}$
C5F5_2T2	80	$(1,41 \pm 0,01) \times 10^{-2}$
C2F8_2T2	No se ve T _c	$(1,52 \pm 0,07) \times 10^{-4}$
C8F2_2T1	175	$(5,15 \pm 0,04) \times 10^{-3}$
C5F5_2T1	No se ve T _c	$4,8 \pm 0,2$
C2F8_2T1	No pasa por la transición	No satura por lo tanto no tiene pendientes

Tabla 5.6. Datos obtenidos a partir del Arrot plot

A partir de las curvas de magnetización en función del campo $M(H)$, medidas a distintas temperaturas, se realizará un estudio del EMC indirecto siguiendo las relaciones de Maxwell. De las cuales se obtendrán los valores de ΔS mediante la integración de los datos de magnetización $M(H)$ a temperaturas cercanas, con diferentes campos magnéticos aplicados (10.000 Oe, 20.000 Oe y 30.000 Oe). Las bases de este análisis se explican en el Capítulo 1. En la Figura 5.31, se ven los valores de cambio en la entropía máxima $\Delta S_{m\acute{a}x}$ y temperatura asociada al pico de entropía máxima T_{pico} , obtenido para las muestras dopadas.

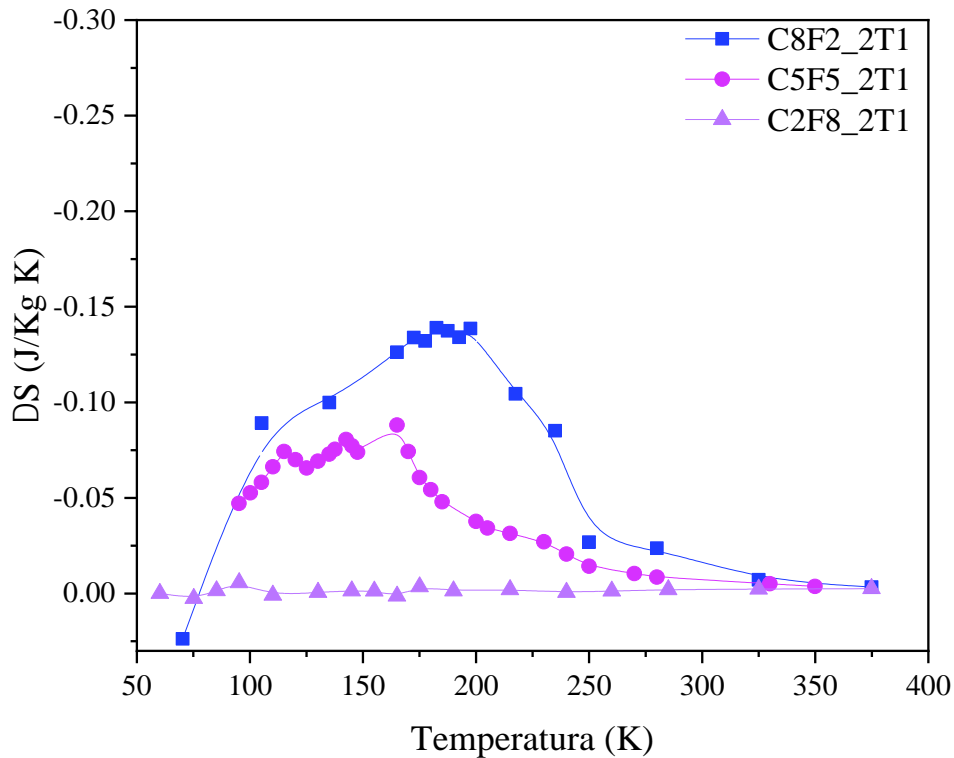


Figura 5.31. Cambio en la entropía en función de la temperatura con $H = 30.000$ Oe para las muestras dopadas con tamaño de poro de 200nm y tratamiento térmico a $800^{\circ}C$.

En la Figura 5.31, se muestran las curvas de cambio en la entropía en función de la temperatura. Todas las curvas presentan una distribución gaussiana, donde el máximo se ubica en el cambio de entropía máxima $\Delta S_{m\acute{a}x}$. En la muestra C8F2_2T1, se observa el máximo en 200 K y para C5F5_2T1 alrededor de 175 K, para la muestra C2F8_2T1 los valores obtenidos de ΔS son menos significativos en comparación con las otras muestras.

Los valores para este tamaño de poro de 200 nm y tratamiento térmico a 800 °C, pueden compararse con el resultado obtenido para la muestra C2T1 presentados en la Figura 3.11, observándose que esta muestra tiene un $\Delta S_{m\acute{a}x}$ mayor y la T_{pico} es de 220 K. En cuanto al ancho de los picos, para las curvas C8F2_2T1 y C5F5_2T1 los valores de cambio en la entropía abarcan una zona más amplia de temperaturas.

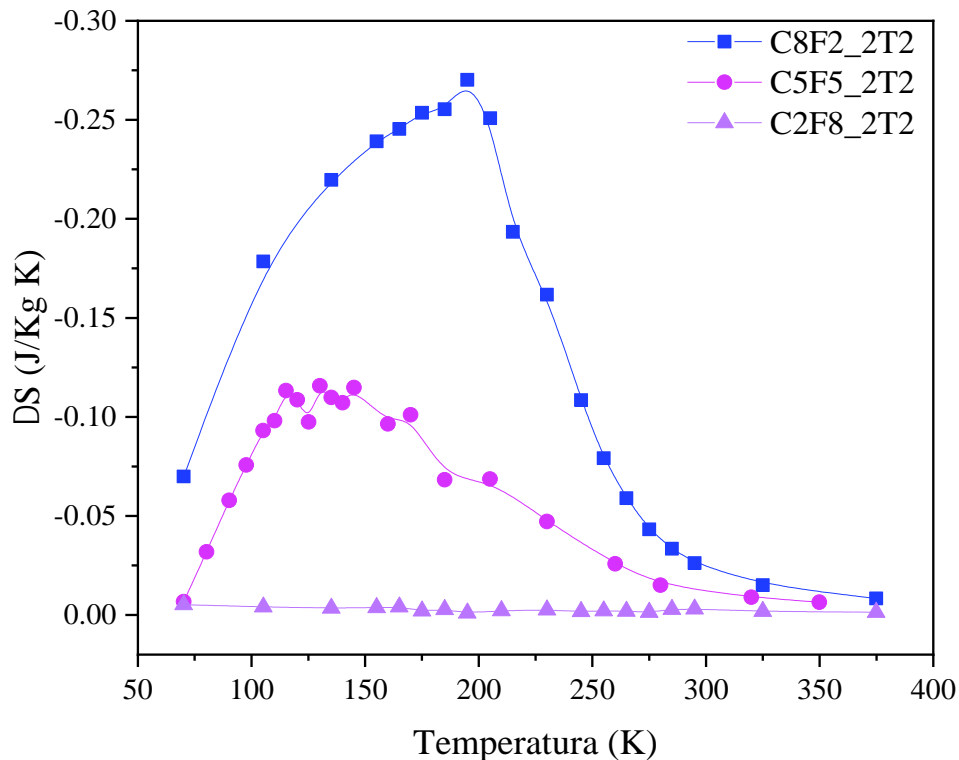


Figura 5.32. Cambio en la entropía en función de la temperatura con $H = 30.000$ Oe para las muestras dopadas con tamaño de poro de 200nm y tratamiento térmico a 1.000°C.

Las curvas presentadas en la Figura 5.32, tienen una forma de similar a la obtenida en la curva del grupo de muestras 2T1, pero con una $\Delta S_{m\acute{a}x}$ mayor, que va decreciendo en el mismo orden que en la Figura 5.31, pero con T_{pico} asociadas decreciendo a medida que se aumenta el dopaje con Fe. La muestra C8F2_2T2 tiene una T_{pico} de 195 K, la muestra C5F5_2T2 de 185 K y la muestra C2F8_2T2 de 133 K. Comparando los resultados obtenidos con los reportados para las cobaltitas y las ferritas, en la Figura 3.11, para la muestra C2T2 se obtuvo un valor de $\Delta S_{m\acute{a}x}$ mayor y con una T_{pico} de 240 K. Para la

muestra F2T2 reportada en la Figura 4.8, se consiguieron valores de ΔS despreciables con respecto a los reportados en este capítulo para las muestras con mayor cantidad de cobalto (C2T2, C8F2_2T2 y C5F5_2T2). Al observar las curvas, se aprecia que tienen un ancho de pico que va desde los 70 K hasta los 300 K, mientras que la curva reportada para C2T2 va desde 150 K a 300 K. Se ve una disminución del máximo $\Delta S_{m\acute{a}x}$, a cambio de un ensanchamiento de la curva.

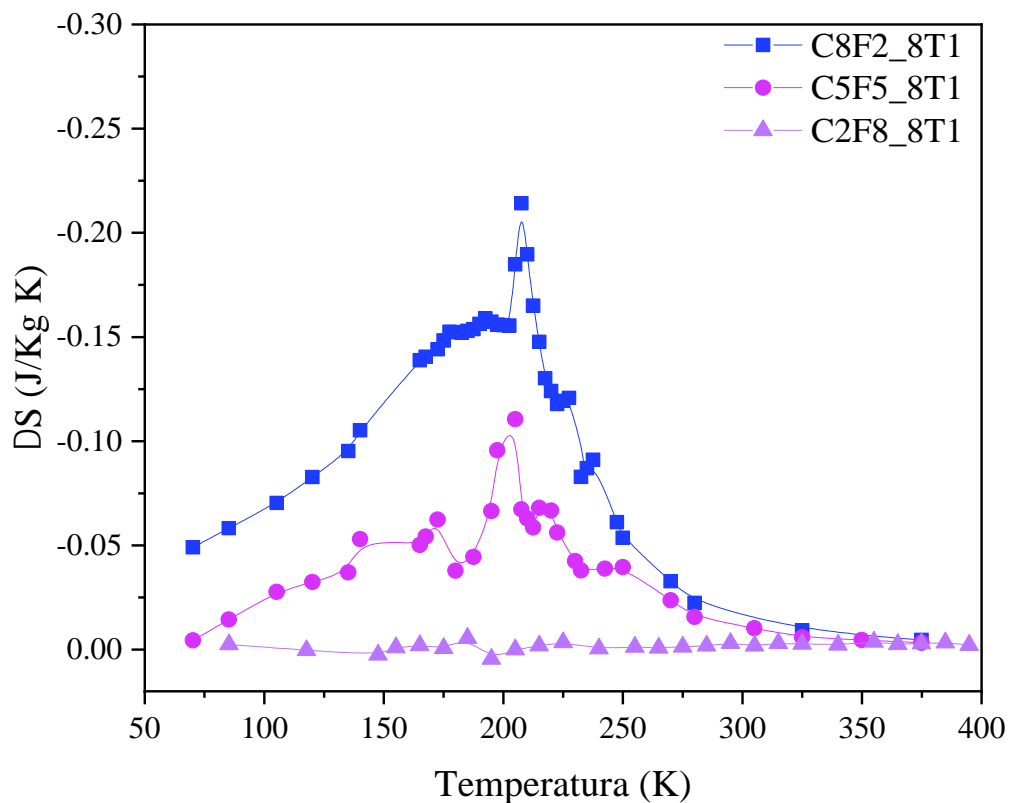


Figura 5.33. Cambio en la entropía en función de la temperatura con $H = 30.000$ Oe para las muestras dopadas con tamaño de poro de 800nm y tratamiento térmico a 800°C .

Las curvas de la Figura 5.33, presentan formas similares a la de campana con dos picos y un ancho más angostos que los reportados en las muestras de la Figura 5.31 y Figura 5.32, estos últimos con una forma de campana de Gauss; con un $\Delta S_{m\acute{a}x}$ que sigue el decrecimiento, a medida que se agrega un mayor dopaje de Fe a la muestra, teniendo valores poco significativos para la muestra con mayor cantidad de Fe (C2F8_8T1). El máximo del pico alcanzado por la muestra C8F2_8T1 es de -0,214 (J/Kg K), con una T_{pico}

asociada en 208 K. El valor obtenido es menor al reportado en la Figura 3.11, que es de un $-0,32$ (J/Kg K) con una T_{pico} asociada de 220 K.

Para la muestra C5F5_8T1 se obtuvo una T_{pico} asociada de 205 K. En ambas muestras C8F2_8T1 y C5F5_8T1, se observan curvas ensanchadas teniendo un rango de cambio en la entropía desde 70 K hasta 300 K. En este grupo de muestras tenemos una $\Delta S_{\text{máx}}$ menor a las reportadas para la cobaltita pura, observándose un ensanchamiento en las muestras C8F2_8T1 y C5F5_8T1, siendo favorables para el efecto magnetocalórico de estos materiales.

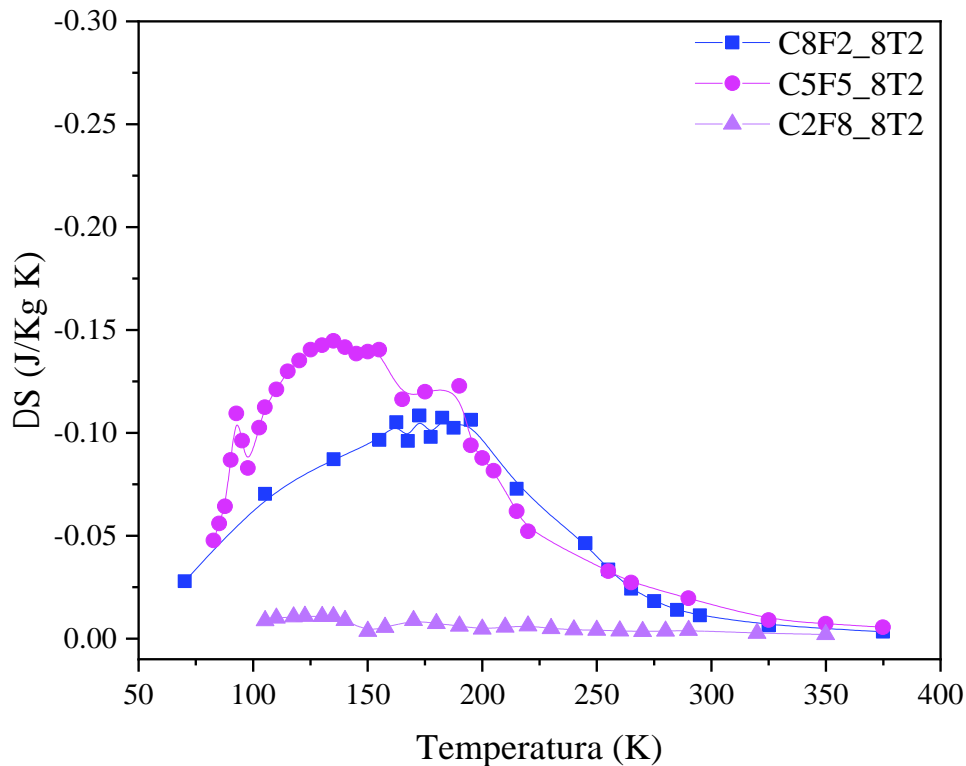


Figura 5.34. Cambio en la entropía en función de la temperatura con $H = 30.000$ Oe para las muestras dopadas con tamaño de poro de 800nm y tratamiento térmico a 1.000°C .

Las curvas mostradas en la Figura 5.34, tienen forma de log normal para las muestras C8F2_8T2 y C5F5_8T2. El pico de la muestra C5F5_8T2, está corrido a baja temperatura con $\Delta S_{\text{máx}}$ en torno a 130 K, con un $\Delta S_{\text{máx}}$ mayor que el de la muestra C8F2_8T2. Esto

sigue lo observado en las curvas de magnetización en función del campo M (H), que se muestran en la Figura 5.24, en donde la magnetización máxima de la muestra C5F5_8T2, fue mayor que la observada para la muestra C8F2_8T2 al mismo campo y temperatura. Comparando este grupo de muestras con los valores de $\Delta S_{m\acute{a}x}$ obtenidos para la muestra C8T2 en la Figura 3.11, puede observarse que los valores obtenidos para el grupo de muestras dopadas son menores, teniendo temperaturas de pico $\Delta S_{m\acute{a}x}$ por debajo de los 240 K, pero, con curvas con formas más amplias. Es decir, con un ancho de pico a media altura mayor. Por lo tanto, las temperaturas que abarcan el cambio en la entropía van desde 70 K hasta los 375 K.

Partiendo de las curvas del cambio en la entropía en función de la temperatura, se puede obtener el RCP usando la ecuación (1.11). Los datos calculados para todas las muestras se reflejan en la Tabla 5.7. Las muestras de cobaltitas tienen un mayor RCP, les siguen las muestras con dopaje de Fe con $x = 0,2$; seguidas por las muestras con $x = 0,5$. Al observar el tamaño de poro y tratamiento térmico, el grupo de muestras con un mejor RCP, es el de las muestras sintetizadas usando un tamaño de poro de 200 nm con un tratamiento térmico de 1.000 °C. Esto puede deberse, a que estas muestras son las que tienen mayor tamaño de partícula.

Muestra	$(-\Delta S_{m\acute{a}x} \pm 0,001) \text{J/Kg K}$	$(T_{\text{pico}} \pm 5) \text{ K}$	$RCP \text{ (J/Kg)}$
C2T1	0,380	220	21 ± 2
C8F2_2T1	0,138	198	$19,4 \pm 0,5$
C5F5_2T1	0,088	165	$7,9 \pm 0,4$
C2F8_2T1	0,003	175	-
C2T2	0,770	240	35 ± 4
C8F2_2T2	0,270	195	37 ± 1
C5F5_2T2	0,116	130	$13,3 \pm 0,5$
C2F8_2T2	0,002	185	-
F2T2	-	-	-
C8T1	0,320	240	30 ± 1
C8F2_8T1	0,214	207	19 ± 1
C5F5_8T1	0,111	205	$10,5 \pm 0,5$
C2F8_8T1	0,006	185	-
C8T2	1,130	240	59 ± 5

C8F2_8T2	0,145	183	$15,8 \pm 0,6$
C5F5_8T2	0,107	135	$11,7 \pm 0,4$
C2F8_8T2	0,010	165	-
F8T2	-	-	-

Tabla 5.7. Parámetros obtenidos a partir del estudio del EMC a 30.000 Oe.

En la Figura 5.35, las T_{pico} asociadas al $\Delta S_{\text{máx}}$, la T_{B} y la T_{C} , para el sistema $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,2; 0,5; 0,8$ y 1) indican que para todas las muestras con $x < 0,5$ hay una transición de entre los 100 K y 200 K. En cuanto a las T_{B} , se observa un comportamiento similar que en las T_{C} , pero para $x > 0,5$ aumenta, sugiriendo que para las muestras con mayor dopaje de Fe, se pueden presentar T_{C} por encima de los 400 K.

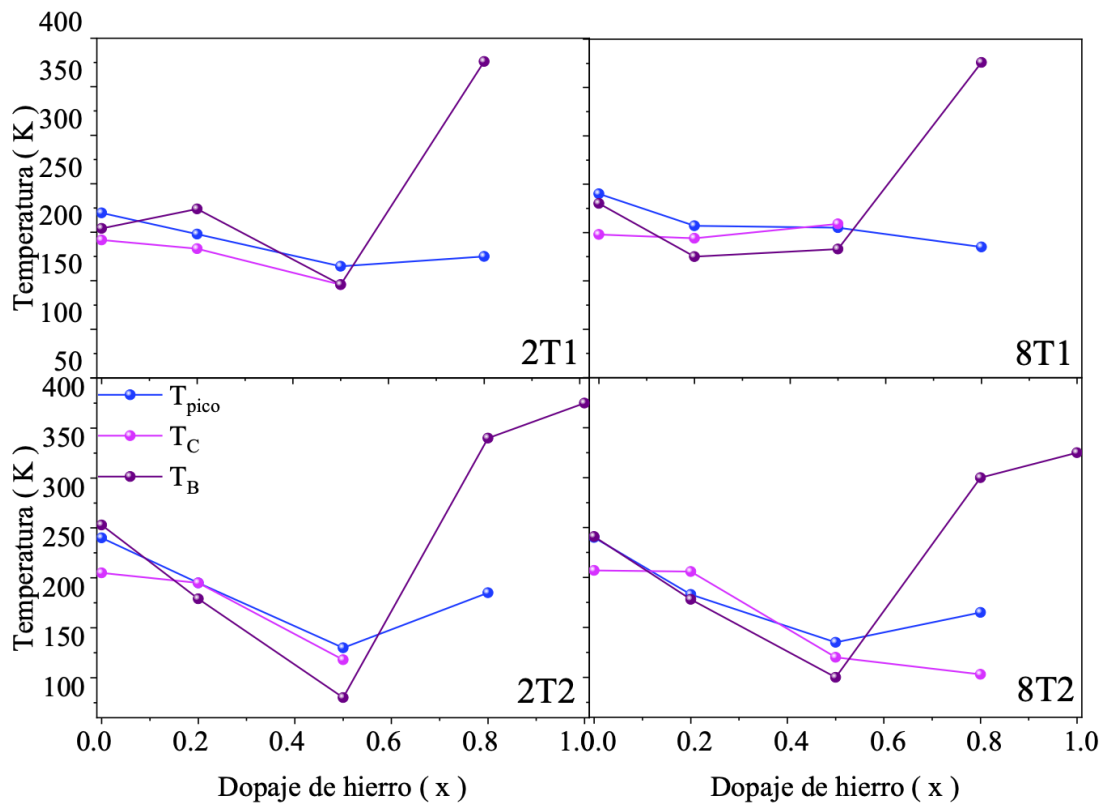


Figura 5.35. Diagrama de fases de T_{pico} , T_{C} y T_{B} para las muestras de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,2; 0,5; 0,8$ y 1) con tamaño de poro 200 nm y 800 nm y tratamiento térmico de 800 °C (T1) y 1.000 °C (T2).

En la Figura 5.36 y Figura 5.37, se muestran los valores obtenidos de tamaño de partícula ($D_{\text{Partícula}}$), ΔS y M_{S} en función del dopaje. En todos los gráficos se aprecia un comportamiento similar donde las curvas decrecen a medida que se aumenta el dopaje

de Fe en las muestras. Al comparar en función de los tratamientos térmicos, puede observarse que las muestras con mayor tratamiento térmico (T2) Figura 5.37, tienen valores significativos que en las muestras con tratamiento térmico T1 Figura 5.36. Con respecto a la influencia del tamaño de poro, puede observarse que las muestras con un tamaño de poro de 800 nm, tienen valores significativamente mayores que su igual en tratamiento térmico, pero con tamaño de poro de 200 nm.

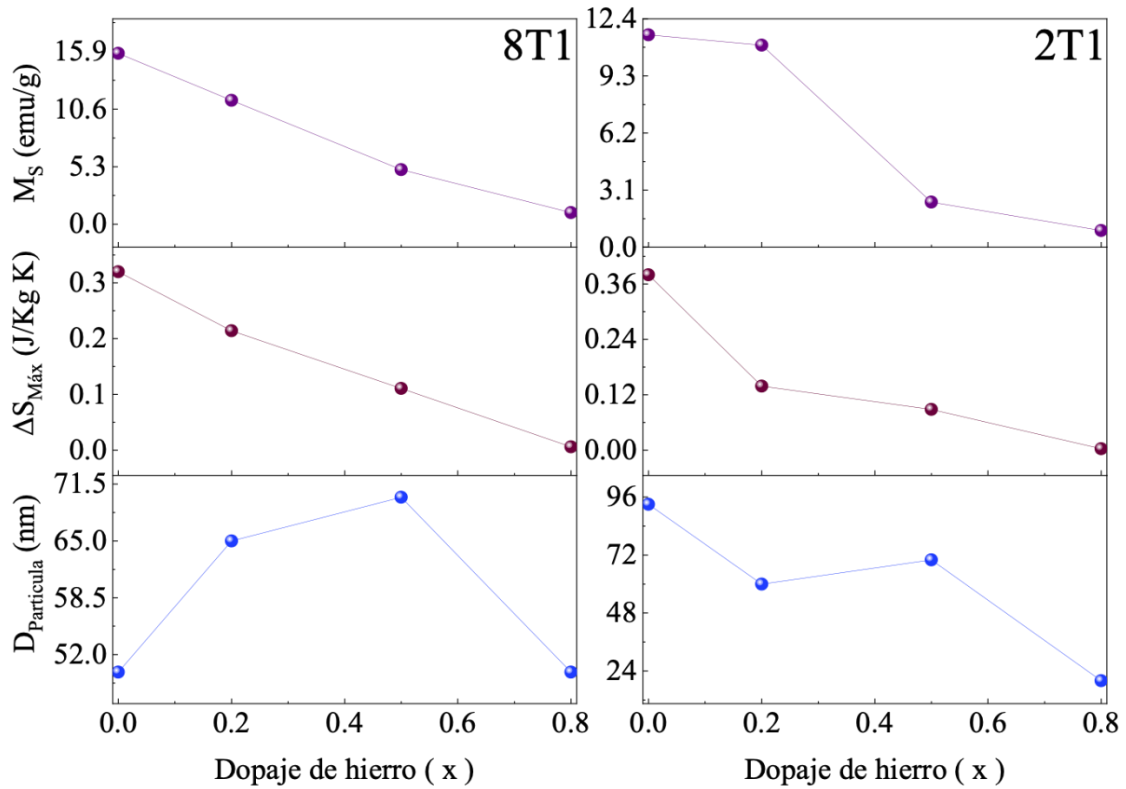


Figura 5.36. Diagrama de fases con información de tamaño de partícula ($D_{partícula}$), $\Delta S_{máx}$ y M_s para de las muestras de $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{1-x}Fe_xO_3$ ($x = 0; 0,2; 0,5; 0,8$ y 1) con tamaño de poro de 200 nm y 800 nm y tratamiento térmico de 800 °C (T1)

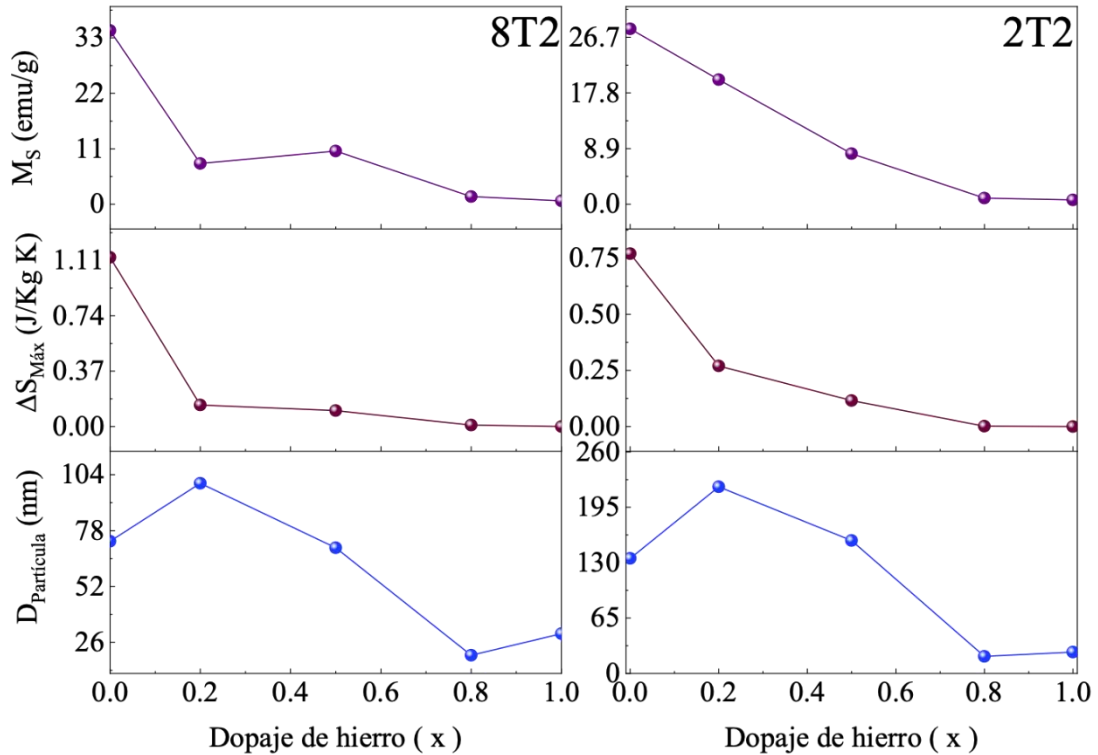


Figura 5.37. Diagrama de fases con información de tamaño de partícula ($D_{partícula}$), $\Delta S_{máx}$ y M_s para de las muestras de $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{1-x}Fe_xO_3$ ($x = 0; 0,2; 0,5; 0,8$ y 1) con tamaño de poro 200 nm y 800 nm y tratamiento térmico de 1.000 °C (T2).

Conclusiones

Se estudió cómo se modifican el cambio en la entropía magnética y las propiedades magnéticas, de las muestras $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{1-x}Fe_xO_3$ con $x = 0; 0,2; 0,5; 0,8$ y 1 , con variación del tamaño de poro (200 nm y 800 nm), y con aplicación de dos tratamientos térmicos (800 °C y 1.000 °C). Se sintetizaron cinco estequiometrías por el método de mojado de poros, usando dos tamaños de poros como confinamiento para promover el crecimiento tubular de las muestras, posteriormente se aplicaron dos tratamientos térmicos de 800 °C y 1.000 °C, obteniéndose dieciocho muestras descritas en la Tabla 5.1.

En el estudio de DRX comparando las estructuras de las muestras con lo reportado en la bibliografía, todas las muestras presentan una estructura perovskita cúbica con una fase romboédrica, con tamaños de cristalita de entre 25 nm y 29 nm.

En el estudio de morfología usando microscopía SEM, se apreciaron formas de nanohilos para cinco muestras C2T1, C2T2, C8F2_2T2, C5F5_2T2, C2F8_8T2 (nanotubo y nanohilo), con el diámetro más chico de C2T1 de (93 ± 11) nm y el diámetro más grande de C5F5_2T2 (156 ± 3) nm. Para las muestras C8T1, C8T2, C8F2_2T1, C8F2_8T1, C8F2_8T2, C5F5_2T1, C5F5_8T1, C5F5_8T2, C2F8_2T1, C2F8_2T2, C2F8_8T1, F2T2 y F8T2, se vieron morfologías de nanotubo. En las muestras que tenían una menor cantidad de dopaje de Fe se observaron porosidades, mientras que para las muestras con mayor cantidad de Fe se aprecian nanotubos compactos, teniendo que el tamaño de partículas es más chico para las muestras con mayor dopaje de Fe. En la muestra C8F2_2T2, no se observaron las formaciones tubulares esperadas, sino formaciones de agujas, sugiriendo que son formaciones de perovskitas de hierro acompañadas de partículas aglomeradas. El diámetro de nanotubo más estrecho se presentó en la muestra C5F5_2T1, con un diámetro de (154 ± 2) nm, y el más ancho de la muestra C5F5_8T1, con un diámetro de (727 ± 5) nm. En todos los casos se observa una gran proporción de la superficie del material expuesta al entorno.

En la caracterización magnética se obtuvo información de la T_B y T_C , a partir de las curvas de magnetización en función de la temperatura $M(T)$. Se observa una tendencia clara, donde el aumento del dopaje de Fe (x) resulta en una disminución de la magnetización de saturación o el valor máximo de magnetización alcanzada por las muestras. Este efecto es consistente a través de todas las curvas $M(T)$, donde las muestras con mayor contenido de Fe presentan menor magnetización máxima, independientemente del tamaño de poro o el tratamiento térmico aplicado. A su vez, se observa que las muestras con tratamiento T1 de $800\text{ }^\circ\text{C}$ tienen una temperatura de bloqueo T_B más alta que las muestras tratadas con T2 a $1.000\text{ }^\circ\text{C}$. Las curvas de magnetización en función de la temperatura para las muestras con poco contenido de Fe, exhiben un comportamiento típico de materiales ferromagnéticos, con transiciones claras de paramagnetismo a ferromagnetismo y valores de T_C en el rango de temperaturas estudiado, mientras que las muestras con mayor dopaje de Fe parecen tener una T_C por encima de los 400 K .

Del estudio de la magnetización en función del campo con las curvas $M(H)$, se observa que el dopaje con hierro afecta tanto la magnetización máxima ($M_{\text{máxima}}$) como el campo coercitivo (H_C) de las muestras. A medida que aumenta el dopaje de Fe, la $M_{\text{máxima}}$ tiende

a disminuir, mientras que el H_C puede aumentar o disminuir, dependiendo de la composición específica de la muestra.

Al enfocarse en el dopaje, se observa que las muestras con mayor dopaje de hierro muestran un ensanchamiento del campo coercitivo de la histéresis, y tiene una disminución de la magnetización máxima alcanzada, tendiendo a observarse curvas paramagnéticas, mientras que en las muestras con menor dopaje las curvas de histéresis presentan un comportamiento superparamagnético. Determinándose que la transición magnética es de segundo orden para todas las muestras estudiadas.

Se analizó el EMC indirecto, a través de la medición del cambio en la entropía en función de la temperatura y el campo magnético aplicado. Encontrándose que las muestras con mayor contenido de cobalto tienen un mayor $\Delta S_{m\acute{a}x}$, pero, tienen un ancho del pico más angosto que las muestras dopadas, las cuales mostraban un amplio rango de cambio en la entropía.

Capítulo VI

6. Conclusiones Generales

Para el estudio del efecto magnetocalórico en las perovskitas $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ con $x = 0; 0,2; 0,5; 0,8$ y 1 , en esta tesis se enfoca en el análisis de la estructura y morfologías de las distintas muestras, al igual que el de las propiedades magnéticas.

En principio se sintetizaron las muestras por el método ideado previamente en el laboratorio llamado “método de mojado de poros”. Se obtuvieron las soluciones de nitratos para los distintos dopajes, y luego utilizando membranas poliméricas con tamaños de poro de 200 nm y 800 nm se filtró la solución. Finalmente se aplicaron dos tratamientos térmicos a 800 °C y 1.000 °C obteniéndose dieciocho muestras a estudiar [76].

En el capítulo 3 relacionado con las cobaltitas LSCO con $x = 0$, el estudio de DRX comparando la estructura con lo reportado en la bibliografía, indicó que todas las muestras exhiben dos fases, una cúbica y otra romboédrica, siendo las muestras con mayor tratamiento térmico aquellas para las que se obtuvieron los parámetros de red; pues, en las muestras con un bajo tratamiento térmico, se vieron impurezas minoritarias que no se identificaron debido a su baja concentración. También se obtuvo el tamaño de cristalita para las muestras C2T1, C2T2, C8T1 y C8T2 con valores de (50 ± 1) nm, (53 ± 2) nm, (42 ± 1) nm y (55 ± 2) nm respectivamente.

En cuanto al estudio de la morfología de las cobaltitas, fueron observadas formas de nanohilos, para las muestras que se sintetizaron usando un tamaño de poro de 200 nm C2T1 y C2T2, con diámetros de nanohilo con (93 ± 11) nm y (135 ± 13) nm respectivamente. Para las muestras con tamaño de poro más grande C8T1 y C8T2, se observaron morfologías de nanotubo con diámetros de (622 ± 50) nm y (646 ± 48) nm.

Tomando como base el tamaño de la cristalita, se concluye que las nanopartículas que conforman los nanohilos y nanotubos no son monocristalinas, por lo que puede que no tengan un monodominio magnético.

Una vez comprendida la estructura y morfología de la muestra, el objetivo fue estudiar las propiedades magnéticas, observando en las curvas de magnetización en función del campo, curvas con ciclos de histéresis con magnetizaciones de saturación de hasta 34,43 emu/g para la muestra C8T2, y de 11,53 emu/g para la muestra C2T1, con campos coercitivos menores a 2500 Oe. Estas magnetizaciones disminuyeron en función del tratamiento térmico y del tamaño de poro, es decir, C8T2 fue mayor que C2T2, ésta a su vez es mayor que C8T1 y por último está la muestra C2T1. De las curvas de magnetización en función del campo $M(H)$, se obtuvieron las curvas Arrot, a partir de las cuales, se calcularon las pendientes, lográndose extraer el orden de transición de las muestras, teniendo pendientes positivas para todos los casos; por consiguiente, todas las pendientes de las muestras exhiben una transición magnética de segundo orden.

En las curvas de magnetización en función de la temperatura $M(H)$, se logró observar en todas las muestras una transición a una temperatura de Curie (T_C), que estuvo alrededor de 238 K para las muestras C2T2, C8T1 y C8T2. En cambio, para la muestra C2T1 se observó una T_C menor de 212 K. Si se parte del mismo compuesto, se aprecian los cambios en la magnetización M_S , el H_C y el ΔS , en función del tamaño de poro de la membrana polimérica y el tratamiento térmico aplicado.

Con respecto al EMC, se vio que el cambio de ΔS_{max} disminuye en función del tamaño de partícula siguiendo el orden de $C8T2 > C2T2 > C2T1 > C8T1$, teniendo valores de 1,13 J/Kg/K, 0,77 J/Kg/K, 0,38 J/Kg/K y 0,32 J/Kg/K, respectivamente. Al comparar con el RCP, se invierten los valores debido a la relación de la curva con el ancho del pico, quedando el orden $C8T2 > C2T2 > C8T1 > C2T1$, donde C8T1 tiene un mejor rendimiento que C2T1.

Una vez entendida la estructura, morfología y comportamiento de las muestras LSCO, se estudia el límite contrario, las muestras de LSFO, explorando su estructura, morfología, propiedades magnéticas y el EMC. Por difracción de rayos X, se identificaron los picos

observados con los reportados en la literatura, obteniéndose que ambas muestras cristalizan en una perovskita tipo romboédrica en el grupo $R\bar{3}c$. Se calculó que las muestras tienen un tamaño de cristalita para F2T2 de $(38,8 \pm 0,8)$ nm y para F8T2 $(30,9 \pm 0,5)$ nm. Siendo menores los valores a los obtenidos para las muestras LSCO.

En el estudio de la morfología de la muestra F2T2, se observaron nanotubos compactos de diámetro externo de (167 ± 2) nm, con tamaño de partículas de 30 nm. Para la muestra F8T2, se obtuvieron nanotubos compactos con formaciones de nanotubos internos, midiéndose el diámetro externo, presentando un valor medio de (545 ± 10) nm, con un tamaño de partícula promedio de 31 nm. Los tamaños de nanopartícula de ambas muestras coinciden con el tamaño promedio de cristalita obtenido por DRX, concluyendo que las nanopartículas son monocristalinas.

Del análisis magnético realizado con magnetometría de muestra vibrante (VSM), para la magnetización en función de la temperatura $M(T)$ se obtuvo que la transición magnética para ambas muestras ocurre por encima de los 400 K, pudiéndose observar las temperaturas de bloqueo para ambas muestras, y su corrimiento a altas temperaturas en la medida que se aumentaba el campo externo aplicado. Se vio que, para la muestra con diámetro de tubo menor F2T2 la T_B era mayor que para las muestras F8T2, indicando que, al estar formado por partículas más pequeñas que las partículas de la muestra F8T2, se bloqueó primero la muestra F2T2 que la muestra F8T2. En las curvas de magnetización en función del campo $M(H)$, se observaron ciclos de histéresis, en los que no se presentó saturación para ambas muestras. Estos ciclos son característicos de las curvas esperadas en un comportamiento paramagnético con una pequeña histéresis superpuesta. El EMC indirecto se estudió a partir de las curvas $M(H)$ obteniendo cambios mínimos de la entropía en ambas muestras.

Una vez comprendidas la estructura, morfología, comportamiento magnético y de EMC de las muestras límites, se enfocó en el estudio de las muestras intermedias con $x = 0,2$; $0,5$ y $0,8$. En el estudio de DRX comparando la estructuras de las muestras con lo reportado en la bibliografía, se observó que todas las nanoestructuras presentan una estructura perovskita cúbica con una fase romboédrica pertenecientes al grupo $R\bar{3}c$, con tamaños de cristalita de entre $(28,8 \pm 0,4)$ nm y (60 ± 2) nm.

En el estudio de morfología usando microscopía SEM, se apreciaron formas de nanohilos para cinco muestras C2T1, C2T2, C8F2_2T2 (facetados), C5F5_2T2, C2F8_8T2 (nanotubo y nanohilo), con el diámetro más chico de C2T1 de (93 ± 11) nm y el diámetro más grande de C5F5_2T2 (156 ± 3) nm. Para las muestras C8T1, C8T2, C8F2_2T1, C8F2_8T1, C8F2_8T2, C5F5_2T1, C5F5_8T1, C5F5_8T2, C2F8_2T1, C2F8_2T2, C2F8_8T1, F2T2 y F8T2, se vieron morfologías de nanotubo; en las muestras que tenían una menor cantidad de dopaje de Fe se observaron porosidades, mientras que para las muestras con mayor cantidad de Fe se aprecian nanotubos compactos, teniendo que el tamaño de partículas es más chico para las muestras con mayor dopaje de Fe. En la muestra C8F2_2T2, no se observaron las formaciones tubulares esperadas, sino formaciones de agujas, sugiriendo que son formaciones de perovskitas de hierro acompañadas de partículas aglomeradas. El diámetro de nanotubo más estrecho se presentó en la muestra C5F5_2T1, con un diámetro de (154 ± 2) nm, y el más ancho de la muestra C5F5_8T1, con un diámetro de (727 ± 5) nm. En todos los casos se observa una gran proporción de la superficie del material expuesta al entorno.

En la caracterización magnética, se pudo englobar el estudio de todas las muestras $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ con $x = 0; 0,2; 0,5; 0,8$ y 1 . Obteniéndose información de la T_B y T_C , a partir de las curvas de magnetización en función de la temperatura $M(T)$. Se observó una tendencia clara, donde el aumento del dopaje de Fe (x) resulta en una disminución de la magnetización máxima de las muestras. Este efecto es consistente a través de todas las curvas $M(T)$, donde las muestras con mayor contenido de Fe, presentan menor magnetización máxima, independientemente del tamaño de poro o el tratamiento térmico aplicado.

Al enfocarse en el estudio de la temperatura de bloqueo, se observó que las muestras con tratamiento térmico T1 de 800°C , tienen una temperatura de bloqueo T_B mayor que las muestras con T2 a 1.000°C , debido que al tener un tratamiento térmico menor se obtienen tamaños de partículas más pequeñas, bloqueándose antes que las muestras con T2.

Las curvas de magnetización en función de la temperatura, exhiben un comportamiento típico de materiales ferromagnéticos, con transiciones claras de paramagnetismo a

ferromagnetismo, y los valores de T_C están en el rango de temperaturas estudiado para las muestras con $x < 0,8$, mientras que para las muestras con $x \geq 0,8$, no se observa la T_C en dicho rango. Para estas muestras con $x \geq 0,8$, a partir de la T_B se considera que la T_C se encuentra por encima de los 400 K, esto se respalda con el estudio **Mössbauer** realizado a la muestra F8T2, donde se muestra que el singulete obtenido es característico de un comportamiento superparamagnético a 300 K, sugiriendo, que por encima de esta temperatura se encuentra la transición. Asimismo, se observó un sexteto característico de un comportamiento antiferromagnético a 300 K, de lo que se puede inferir que la transición de éste, está por encima de los 400 K.

Del estudio de la magnetización en función del campo con las curvas $M(H)$, se observa que el dopaje con hierro afecta tanto la magnetización máxima ($M_{m\acute{a}xima}$) como el campo coercitivo (H_C) de las muestras. A medida que aumenta el dopaje de hierro, la $M_{m\acute{a}xima}$ tiende a disminuir, mientras que el H_C puede aumentar o disminuir dependiendo de la composición específica de la muestra.

Centrándose en el dopaje, se observa que las muestras con mayor dopaje de Fe presentan un ensanchamiento del campo coercitivo de la histéresis, teniendo una disminución de la magnetización máxima alcanzada, observándose curvas paramagnéticas. Por otra parte, las curvas de histéresis de las muestras con menor dopaje exhiben un comportamiento ferromagnético. Determinándose, que la transición magnética es de segundo orden para todas las muestras estudiadas.

Se concluye que a baja temperatura, las muestras con $x = 0$ presentan un comportamiento ferromagnético y en la medida que se aumenta el dopaje de Fe, pasa a tener un estado superpuesto entre ferromagnético y paramagnético. Los resultados de espectroscopía **Mössbauer**, muestran la presencia de un estado antiferromagnético para las muestras con mayor contenido de Fe.

Se analizó el EMC indirecto a través de la medición del cambio en la entropía en función de la temperatura y el campo magnético aplicado. Encontrándose que las muestras con mayor contenido de cobalto tienen un mayor $\Delta S_{m\acute{a}x}$, aunque tienen un ancho del pico más angosto que las muestras dopadas, las cuales mostraban un amplio rango de cambio en la

entropía, lo que representa una mejora para la aplicación del EMC. Con respecto al del RCP, se pudo observar un rendimiento en las muestras con $x < 0,8$, con una tendencia a disminuir a medida que se aumenta el dopaje de Fe.

A partir de toda la información obtenida de la estructura, morfología, propiedades magnéticas y cambio en la entropía para el compuesto $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ con $x = 0; 0,2; 0,5; 0,8$ y 1 , se observó que las cobaltitas presentan un cambio en la entropía máxima, encontradas en el orden de magnitud de los reportados en la bibliografía para materiales idóneos usados en la refrigeración magnética [2,96]. Y si bien el pico que exhibe es angosto, este cambio se extiende hasta los 275 K que es cercano a la temperatura ambiente, lo cual es conveniente para su uso en refrigeración magnética. Por su parte, las nanoestructuras dopadas LSCF mostraron picos con máximos de cambio de entropía menores a los de LSCO, pero con un mayor ensanchamiento de la curva, llegando casi a la temperatura ambiente, mientras que para las muestras de LSFO se obtuvieron valores poco significativos en comparación con el resto de la estructura. Esto puede deberse, al comportamiento antiferromagnético observado mediante espectroscopía Mössbauer.

Se concluye que el sistema óptimo desde el punto de vista de refrigeración magnética, es el $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$, donde las muestras con tratamiento térmico T2, mostraron una mayor eficiencia.

Publicaciones

7. Publicaciones surgidas a partir de esta tesis

Magnetocaloric effect of nanostructured $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$. **Fabiana Morales Alvarez**, María Belén Vigna, Mariano Quintero, Diego G. Lamas y Joaquín Sacanell. Journal Of Alloys and Compounds 970 (2024) 172507. [91]

8. Bibliografía

- [1] B.D. Cullity, C.D. Graham, Introduction to magnetic materials, John Wiley & Sons, 2011.
- [2] N. Raghu Ram, M. Prakash, U. Naresh, N. Suresh Kumar, T. Sofi Sarmash, T. Subbarao, R. Jeevan Kumar, G. Ranjith Kumar, K. Chandra Babu Naidu, Review on Magnetocaloric Effect and Materials, *J. Supercond. Nov. Magn.* 31 (2018) 1971–1979. <https://doi.org/10.1007/s10948-018-4666-z>.
- [3] W. Zhong, C.T. Au, Y.W. Du, Review of magnetocaloric effect in perovskite-type oxides, *Chinese Phys. B.* 22 (2013). <https://doi.org/10.1088/1674-1056/22/5/057501>.
- [4] J.P. Joule, LII. On the calorific effects of magneto-electricity, and on the mechanical value of heat, London, Edinburgh, Dublin *Philos. Mag. J. Sci.* 23 (1843) 435–443. <https://doi.org/10.1080/14786444308644766>.
- [5] W.T. M.A., II. On the thermoelastic, thermomagnetic, and pyroelectric properties of matter, <https://doi.org/10.1080/14786447808639378>. 5 (2009) 4–27. <https://doi.org/10.1080/14786447808639378>.
- [6] E. Warburg, Magnetische Untersuchungen, *Ann. Phys.* 249 (1881) 141–164. <https://doi.org/10.1002/ANDP.18812490510>.
- [7] P. Weiss, A. Piccard, A.P. Le, Le phénomène magnétocalorique, *J. Phys. Theor. Appl.* 7 (1917) 103–109. <https://doi.org/10.1051/JPHYSTAP:019170070010300>.
- [8] W.F. Giauque, D.P. MacDougall, Attainment of Temperatures Below 1° Absolute by Demagnetization of $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$, *Phys. Rev.* 43 (1933) 768–768. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.43.768>.
- [9] V. Franco, J.S. Blázquez, J.J. Ipus, J.Y. Law, L.M. Moreno-Ramírez, A. Conde, Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices, *Prog. Mater. Sci.* 93 (2018) 112–232. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.10.005>.
- [10] M.H. Phan, S.C. Yu, Review of the magnetocaloric effect in manganite materials, *J. Magn. Mater.* 308 (2007) 325–340. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.07.025>.
- [11] F.J. y G.S. Bermejo Ángel, Por qué renovar la heladera : de refrigeradores, (2019).

- [12] P.J. Von Ranke, N.A. De Oliveira, B.P. Alho, E.J.R. Plaza, V.S.R. De Sousa, L. Caron, M.S. Reis, Understanding the inverse magnetocaloric effect in antiferro- and ferrimagnetic arrangements, *J. Phys. Condens. Matter.* 21 (2009). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/5/056004>.
- [13] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Effect of alloying on the giant magnetocaloric effect of $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$, *J. Magn. Magn. Mater.* 167 (1997) L179–L184. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(96\)00759-7](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(96)00759-7).
- [14] S.Y. Dan'kov, A.M. Tishin, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium, *Phys. Rev. B.* 57 (1998) 3478–3490. <https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.3478>.
- [15] S. Passanante, L.P. Granja, C. Albornoz, D. Vega, D. Goijman, M.C. Fuertes, Journal of Magnetism and Magnetic Materials Magnetocaloric effect in nanocrystalline manganite bilayer thin films, *J. Magn. Magn. Mater.* 559 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169545>.
- [16] D. Goijman, A.G. Leyva, M. Quintero, Measuring magnetocaloric effect in a phase separated system, *Mater. Res. Express.* 6 (2018) 026106. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaf04a>.
- [17] H. Biswal, T.R. Senapati, A. Haque, J.R. Sahu, Beneficial effect of Mn-substitution on magnetic and magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ ceramics, *Ceram. Int.* 46 (2020) 11828–11834. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.217>.
- [18] F. Saadaoui, R. M'nassri, H. Omrani, M. Koubaa, N.C. Boudjada, A. Cheikhrouhou, RSC Advances Critical behavior and magnetocaloric study in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ cobaltite prepared by a sol–gel process Article, *RSC Adv.* 6 (2016) 50968–50977. <https://doi.org/10.1039/C6RA08132K>.
- [19] A. Mejía Gómez, J. Sacanell, A.G. Leyva, D.G. Lamas, Performance of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{FeyO}_3$ ($y=0.2, 0.5$ and 0.8) nanostructured cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells: Influence of microstructure and composition, *Ceram. Int.* 42 (2015) 3145–3153. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.104>.
- [20] A.E. Mejía Gómez, D.G. Lamas, A.G. Leyva, J. Sacanell, Nanostructured $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_3$ as cathode for solid oxide fuel cells, *Ceram. Int.* 45 (2019) 14182–14187. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.122>.

- [21] V.G. Bhide, D.S. Rajoria, C.N.R. Rao, G.R. Rao, V.G. Jadhao, Itinerant-electron ferromagnetism in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$: A Mossbauer study, *Phys. Rev. B.* 12 (1975) 2832–2843. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.2832>.
- [22] G.H. Jonker, J.H. Van Santen, Magnetic compounds with perovskite structure III. ferromagnetic compounds of cobalt, *Physica.* 19 (1953) 120–130. [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(53\)80011-X](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(53)80011-X).
- [23] H. Biswal, T.R. Senapati, A. Haque, J.R. Sahu, Beneficial effect of Mn-substitution on magnetic and magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ ceramics, *Ceram. Int.* 46 (2020) 11828–11834. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.217>.
- [24] L.T.T. Ngan, N.T. Dang, N.X. Phuc, L. V. Bau, N. V. Dang, D.H. Manh, P.H. Nam, L.H. Nguyen, P.T. Phong, Magnetic and transport behaviors of Co substitution in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ perovskite, *J. Alloys Compd.* 911 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164967>.
- [25] P.T. Long, T. V. Manh, T.A. Ho, V. Dongquoc, P. Zhang, S.C. Yu, Magnetocaloric effect in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ undergoing a second-order phase transition, *Ceram. Int.* 44 (2018) 15542–15549. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.216>.
- [26] M. Imada, Metal-insulator transitions, 70 (1998).
- [27] D. Kumar, A.K. Singh, Investigation of structural and magnetic properties of $\text{Nd}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.15$ and 0.25) manganites synthesized through a single-step process, *J. Magn. Mater.* 469 (2019) 264–273. <https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2018.08.062>.
- [28] Y. Zhang, B. Zhang, S. Li, J. Zhu, B. Wu, J. Wang, Z. Ren, Cryogenic magnetic properties and magnetocaloric effects (MCE) in B-site disordered $\text{RE}_2\text{CuMnO}_6$ (RE = Gd, Dy, Ho and Er) double perovskites (DP) compounds, *Ceram. Int.* (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.139>.
- [29] C. Kittel, D.F. Holcomb, Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons, Ltd, 1967. <https://doi.org/10.1119/1.1974177>.
- [30] A.H. Morrish, The physical principles of magnetism, Wiley, 2001. <https://doi.org/10.1109/9780470546581>.
- [31] A. Arrott, Criterion for ferromagnetism from observations of magnetic isotherms, *Phys. Rev.* 108 (1957) 1394–1396. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.108.1394>.
- [32] B.K. Banerjee, On a generalised approach to first and second order magnetic

- transitions, *Phys. Lett.* 12 (1964) 16–17. [https://doi.org/10.1016/0031-9163\(64\)91158-8](https://doi.org/10.1016/0031-9163(64)91158-8).
- [33] A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, A.O. Tsokol, Recent developments in magnetocaloric materials, *Reports Prog. Phys.* 68 (2005) 1479–1539. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/68/6/R04>.
- [34] M.H. Phan, S.C. Yu, Magnetocaloric manganites: Progress and challenges, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 204 (2007) 4091–4095. <https://doi.org/10.1002/pssa.200777188>.
- [35] A. Kitanovski, J. Tušek, U. Tomc, U. Plaznik, M. Ožbolt, A. Poredoš, Magnetocaloric energy conversion - From theory to applications, 2015.
- [36] A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa, K. Fukamichi, Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ compounds and their hydrides, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 67 (2003) 1044161–1044162. <https://doi.org/10.1103/physrevb.67.104416>.
- [37] R. Bjørk, C.R.H. Bahl, M. Katter, Magnetocaloric properties of $\text{LaFe}_{13-x}\text{Co}_x\text{Si}_y$ and commercial grade Gd, *J. Magn. Magn. Mater.* 322 (2010) 3882–3888. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.08.013>.
- [38] A. Szewczyk, M. Gutowska, B. Dabrowski, T. Plackowski, N.P. Danilova, Y.P. Gaidukov, Specific heat anomalies in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.12 \leq x \leq 0.2$), *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 71 (2005) 1–7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.224432>.
- [39] S.P. Gubin, Y.A. Koksharov, G.B. Khomutov, G.Y. Yurkov, Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties, *Russ. Chem. Rev.* 74 (2005) 489–520. <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n06ABEH000897>.
- [40] J. Otero, Estudio del superparamagnetismo: nanomagnetismo en partículas Trabajo de la asignatura “ Introducción a la Ciencia de Autor: Javier Otero Márquez, (2015). <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1738.7362>.
- [41] Q. Wei, T. Zhang, X.P. Wang, Q.F. Fang, Size effects on the magnetic properties of LaCoO_3 nanoparticles, *EPJ Appl. Phys.* 57 (2012) 1–5. <https://doi.org/10.1051/epjap/2011110279>.
- [42] W.Y. Lee, H.J. Yun, J.W. Yoon, Characterization and magnetic properties of LaFeO_3 nanofibers synthesized by electrospinning, *J. Alloys Compd.* 583 (2014) 320–324. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.191>.

- [43] N.T. Thuy, D. Le Minh, Size effect on the structural and magnetic properties of nanosized perovskite LaFeO_3 prepared by different methods, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2012 (2012). <https://doi.org/10.1155/2012/380306>.
- [44] P.T. Phong, N.X. Phuc, P.H. Nam, N. V. Chien, D.D. Dung, P.H. Linh, Size-controlled heating ability of CoFe_2O_4 nanoparticles for hyperthermia applications, *Phys. B Condens. Matter.* 531 (2018) 30–34. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.12.010>.
- [45] J. Li, S. Ma, H. Wang, W. Gong, J. Jiang, S. Li, Y. Wang, D. Geng, Z. Zhang, Enhanced cryogenic magnetocaloric effect induced by small size GdNi_5 nanoparticles, *J. Mater. Sci. Technol.* 30 (2014) 973–978. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2014.01.009>.
- [46] K. Das, I. Das, Giant enhancement of magnetocaloric effect at room temperature by the formation of nanoparticle of $\text{La}_{0.48}\text{Ca}_{0.52}\text{MnO}_3$ compound, *J. Appl. Phys.* 119 (2016) 0–7. <https://doi.org/10.1063/1.4942829>.
- [47] W. Tang, W. Lu, X. Luo, B. Wang, X. Zhu, W. Song, Z. Yang, Y. Sun, Particle size effects on $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$: size-induced changes of magnetic phase transition order and magnetocaloric study, *J. Magn. Magn. Mater.* 322 (2010) 2360–2368. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.02.038>.
- [48] L.E. Hueso, P. Sande, D.R. Miguéns, J. Rivas, F. Rivadulla, M.A. López-Quintela, Tuning of the magnetocaloric effect in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}$ nanoparticles synthesized by sol-gel techniques, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 9943–9947. <https://doi.org/10.1063/1.1476972>.
- [49] V.M. Andrade, S.S. Pedro, R.J. Caraballo Vivas, D.L. Rocco, M.S. Reis, A.P.C. Campos, A.A. Coelho, M. Escote, A. Zenatti, A.L. Rossi, Magnetocaloric functional properties of $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ manganite due to advanced nanostructured morphology, *Mater. Chem. Phys.* 172 (2016) 20–25. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.12.013>.
- [50] V. Franco, K.R. Pirota, V.M. Prida, A.M.J.C. Neto, A. Conde, M. Knobel, B. Hernando, M. Vazquez, Tailoring of magnetocaloric response in nanostructured materials: Role of anisotropy, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 77 (2008) 1–7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.104434>.
- [51] H. El Shinawi, J.F. Marco, F.J. Berry, C. Greaves, LaSrCoFeO_5 , LaSrCoFeO_{5F} and $\text{LaSrCoFeO}_{5.5}$: New La-Sr-Co-Fe perovskites, *J. Mater. Chem.* 20 (2010)

- 3253–3259. <https://doi.org/10.1039/b927141d>.
- [52] Q.Y. Xie, Z.P. Wu, X.S. Wu, W.S. Tan, Sr content on the structure and magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, *J. Alloys Compd.* 474 (2009) 81–85. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.06.045>.
- [53] P. Zhang, H. Yang, S. Zhang, H. Ge, S. Hua, Magnetic and magnetocaloric properties of perovskite $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, *Phys. B Condens. Matter.* 410 (2013) 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.10.022>.
- [54] D. Louca, J.L. Sarrao, L. Alamos, Dynamical disorder of spin-induced Jahn-Teller orbitals with the insulator-metal transition in cobaltates, (2018) 1–9.
- [55] M. Itoh, I. Natori, S. Kubota, K. Motoya, Hole-doping effect on magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$), *J. Magn. Magn. Mater.* 140–144 (1995) 1811–1812. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(94\)00677-6](https://doi.org/10.1016/0304-8853(94)00677-6).
- [56] M.A. Señarís-Rodríguez, J.B. Goodenough, Magnetic and Transport Properties of the System $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 < x \leq 0.50$), *J. Solid State Chem.* 118 (1995) 323–336. <https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1351>.
- [57] G. Qing, D. Thompson, M. Benamara, C. Heske, L. Greenlee, J. Chen, Ambient-pressure ozone treatment enables tuning of oxygen vacancy concentration in the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) perovskite oxides, *Mater. Adv.* 3 (2022) 8229–8240. <https://doi.org/10.1039/d2ma00604a>.
- [58] T. Götsch, L. Schlicker, M.F. Bekheet, A. Doran, M. Grünbacher, C. Praty, M. Tada, H. Matsui, N. Ishiguro, A. Gurlo, B. Klötzer, S. Penner, Structural investigations of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ under reducing conditions: Kinetic and thermodynamic limitations for phase transformations and iron exsolution phenomena, *RSC Adv.* 8 (2018) 3120–3131. <https://doi.org/10.1039/c7ra12309d>.
- [59] J.B. Yang, W.B. Yelon, W.J. James, Z. Chu, M. Kornecki, Y.X. Xie, X.D. Zhou, H.U. Anderson, A.G. Joshi, S.K. Malik, Crystal structure, magnetic properties, and Mössbauer studies of (formula presented) prepared by quenching in different atmospheres, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 66 (2002) 1–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.184415>.
- [60] M.M. Altarawneh, G.-W. Chern, N. Harrison, C.D. Batista, A. Uchida, M. Jaime, D.G. Rickel, S.A. Crooker, C.H. Mielke, J.B. Betts, J.F. Mitchell, M.J.R. Hoch, Cascade of Magnetic Field Induced Spin Transitions in LaCoO_3 , (2012). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.037201>.

- [61] A. Chainani, M. Mathew, D.D. Sarma, Electron-spectroscopy study of the semiconductor-metal transition in LaSrCoO_3 , *Phys. Rev. B* 8 (n.d.) 15–1992.
- [62] T.L. Phan, T. V. Manh, H.R. Park, B.W. Lee, S.C. Yu, H. Yang, C. Li, H.G. Piao, Y.D. Zhang, D.H. Manh, N.T. Dang, Magnetocaloric effect in Ba-doped LaCoO_3 cobaltites showing second-order phase transitions, *J. Magn. Mater.* 539 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168378>.
- [63] A. Kumar, D. Sivaprasam, A.D. Thakur, Improvement of thermoelectric properties of lanthanum cobaltate by Sr and Mn co-substitution, *J. Alloys Compd.* 735 (2018) 1787–1791. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2017.11.334>.
- [64] C.P. Reshmi, S. Savitha Pillai, K.G. Suresh, M.R. Varma, Near room temperature magnetocaloric properties of Fe substituted $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 889–894. <https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2012.11.084>.
- [65] Y. Zhou, X. Zhu, S. Li, Structure, magnetic, electrical transport and magnetoresistance properties of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0-0.15$) doped manganite coatings, *Ceram. Int.* 43 (2017) 3679–3687. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2016.11.210>.
- [66] L. Joshi, S. Keshri, Magneto-transport properties of Fe-doped LSMO manganites, *Measurement* 44 (2011) 938–945. <https://doi.org/10.1016/J.MEASUREMENT.2011.02.005>.
- [67] M.M. Xavier, F.A.O. Cabral, J.H. De Araújo, C. Chesman, T. Dumelow, Magnetic and transport properties of polycrystalline $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, 63 (n.d.) 12408. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.012408>.
- [68] A.A.S. Hassan, W. Khan, S. Husain, P. Dhiman, M. Singh, Investigation of structural, optical, electrical, and magnetic properties of Fe-doped $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganites, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 17 (2020) 2430–2438. <https://doi.org/10.1111/ijac.13540>.
- [69] I.O. Troyanchuk, D. V. Karpinsky, L.S. Lobanovsky, A. Franz, M. V. Silibin, S.A. Gavrilov, Magnetic properties and magnetoresistance in $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$ (Me = Cr, Ga, Ti, Fe) cobaltites, *Mater. Res. Express.* 3 (2016) 16101. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/1/016101>.
- [70] V.S. Pokatilov, V.S. Rusakov, A.O. Makarova, V. V. Pokatilov, M.E. Matsnev, Specific features of magnetic states of impurity iron ions in the perovskite $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.9857}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$, *Phys. Solid State.* 58 (2016) 315–318.

- <https://doi.org/10.1134/S1063783416020220>.
- [71] R.C. Sahoo, Y. Takeuchi, A. Ohtomo, Z. Hossain, Exchange bias and spin glass states driven by antisite disorder in the double perovskite compound LaSrCoFeO_6 , *Phys. Rev. B.* 100 (2019) 1–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.214436>.
- [72] A.V. Rane, K. Kanny, V.K. Abitha, S. Thomas, *Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites*, Elsevier Ltd., 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101975-7.00005-1>.
- [73] J. Lee, J. Yang, S.G. Kwon, T. Hyeon, Nonclassical nucleation and growth of inorganic nanoparticles, *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016) 1–17. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.34>.
- [74] S. Jana, *Advances in nanoscale alloys and intermetallics: Low temperature solution chemistry synthesis and application in catalysis*, *Dalt. Trans.* 44 (2015) 18692–18717. <https://doi.org/10.1039/c5dt03699b>.
- [75] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, *Fundamentos de química analítica*, Volume 2 (Vol. 1). Reverte, (1997).
- [76] J. Sacanell, M.G. Bellino, D.G. Lamas, A.G. Leyva, Synthesis and characterization $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ nanotubes for cathode of solid-oxide fuel cells, *Phys. B Condens. Matter.* 398 (2007) 341–343. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2007.04.039>.
- [77] *Cristalografía.*, (n.d.).
- [78] G. Márquez, *Caracterización estructural y propiedades magnéticas de nanopartículas de ferrita*, Universidad de los Andes, 2007.
- [79] G. Will, *Powder Diffraction-The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data*, 2006. <https://doi.org/10.1154/1.2999248>.
- [80] Sauron, *Difracción de rayos-X y estructura cristalina*, n.d.
- [81] A. Le Bail, Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection, *Powder Diffr.* 20 (2005) 316–326. <https://doi.org/10.1154/1.2135315>.
- [82] FullProf, (n.d.).
- [83] A.E. Mejía Gómez, *Cátodos nanocristalinos de estructura perovskita para celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia*, n.d.
- [84] A. Naik, *Fundamentos del microscopio electrónico y su aplicación en la*

- investigación textil VTGLT-, 12 (1926) 39–50.
- [85] A. Artech Gnz, Efectos dimensionales en sistemas ferromagnéticos almenados, Universidad del País Vasco, 2013.
- [86] N.N. Greenwood, Mössbauer spectroscopy, Springer Science & Business Media, 2012.
- [87] Wissel, WinNormos for Igor, (n.d.). http://www.wissel-gmbh.de/index.php?option=com_content&task=view&id=55&Itemid=116.
- [88] M.B. Vigna, ROPIEDADES CRISTALOGRÁFICAS Y TRANSFORMACIONES DE FASES DE COBALTITAS NANOESTRUCTURADAS PARA CÁTODOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO DE TEMPERATURA INTERMEDIA, 2013.
- [89] A.N. Petrov, O.F. Kononchuk, A. V. Andreev, V.A. Cherepanov, P. Kofstad, Crystal structure, electrical and magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$, Solid State Ionics. 80 (1995) 189–199. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(95\)00114-L](https://doi.org/10.1016/0167-2738(95)00114-L).
- [90] M. Fabiana, S. Joaquín, Q. Mariano, L. Gabriela, M. Augusto, Caracterización Magnética, 4 (2018) 2397.
- [91] F.M. Alvarez, M.B. Vigna, M. Quintero, D.G. Lamas, J. Sacanell, Magnetocaloric effect of nanostructured $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$, J. Alloys Compd. 970 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172507>.
- [92] F. Saadaoui, R. M’Nassri, H. Omrani, M. Koubaa, N.C. Boudjada, A. Cheikhrouhou, Critical behavior and magnetocaloric study in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ cobaltite prepared by a sol-gel process, RSC Adv. 6 (2016) 50968–50977. <https://doi.org/10.1039/c6ra08132k>.
- [93] F.J. Berry, J.F. Marco, X. Ren, Reduction properties of phases in the system $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MO}_3$ (M=Fe, Co), J. Solid State Chem. 178 (2005) 961–969. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.10.003>.
- [94] I. V. Chernyshova, M.F. Hochella, A.S. Madden, Size-dependent structural transformations of hematite nanoparticles. 1. Phase transition, Phys. Chem. Chem. Phys. 9 (2007) 1736–1750. <https://doi.org/10.1039/b618790k>.
- [95] J. G.H, J.H. Van Santen, Magnetic compounds with perovskite structure III. Ferromagnetic compounds of cobalt, Physica. 19 (1953) 120–130.
- [96] K.L. Engelbrecht, G.F. Nellis, S.A. Klein, C.B. Zimm, Review article: Recent

developments in room temperature active magnetic regenerative refrigeration,
HVAC R Res. 13 (2007) 525–542.
<https://doi.org/10.1080/10789669.2007.10390970>.