

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

Efecto magnetocalórico en sistemas de electrones
fuertemente correlacionados^(*)

por Lic. Dafne Yael Goijman

Director

Dr. Mariano Quintero

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

República Argentina

2017

Resumen

El efecto magnetocalórico (EMC) consiste en una respuesta térmica de los materiales cuando son sometidos a una variación de campo magnético. Se puede cuantificar como el cambio reversible de temperatura (ΔT_{ad}) que experimenta el material cuando la variación del campo se realiza en un proceso adiabático; o bien, como el cambio reversible de entropía magnética (ΔS_M) si la variación del campo se realiza en un proceso isotérmico.

En la actualidad, existe un gran interés en el EMC motivado, fundamentalmente por su aplicación en sistemas de refrigeración magnética (RM). Tecnología que se presenta como una alternativa más eficiente y medioambiental que la tecnología empleada en la actualidad en la refrigeración a temperatura ambiente.

En este trabajo se estudió el EMC en manganitas de $\text{La}_{0.625-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ para $x = 0.2, 0.32, y 0.5$. Se observó el fenómeno por métodos directos, a través de un Análisis Térmico Diferencial (ATD) y por métodos indirectos, utilizando una relación de Maxwell y el calor específico. Se compararon los métodos entre sí y se discutió la validez de la relación de Maxwell.

Se sintetizó una manganita de $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$ (LSMO(0.12)) por medio Liquid-Mix, la cual fue caracterizada estructuralmente por medio de DRX. Se realizó un refinamiento Rietvelt del cual se obtuvo una estructura cristalina romboédrica $R-3C$ con parámetros de red $a = b = 5.5177$ y $c = 13.3501$. Con el material sintetizado se obtuvieron dos pastillas, una de $18.1\text{mm} \pm 0.1\text{mm}$ de diámetro, y otra mas pequeña $1.1\text{mm} \pm 0.1\text{mm}$. La muestra mas pequeña fue caracterizada magnéticamente a partir de curvas de magnetización en función de la temperatura observándose una transición PM-FM en $T_C = 297\text{K}$. Luego se midió el EMC de manera directa e indirecta y se obtuvo un ΔS_{max} de 1100mJ/molK para un campo de $3T$ y un ΔT_{ad} máximo de 1.93K . Esta manganita se perfila como buen candidato para ser utilizada en RM.

La pastilla mas grande fue utilizada como blanco para crecer películas por medio de la técnica de ablación láser. Los films se crecieron sobre un sustrato de Si/SiO₂. Fueron caracterizados por medio de DRX encontrando que la estructura obtenida para el film es distinta a la del bulk. Por otro lado, se realizaron imágenes de AFM y SEM observándose una superficie policristalina. Se realizaron mediciones de magnetización en función de la temperatura en la que se vio una transición PM-FM a una $T_C = 175\text{K}$. Finalmente, se realizaron mediciones de EMC de manera indirecta.

Por último, sobre la muestra de LSMO(0.12) mas pequeña, se realizaron, como paso previo a una posible aplicación en RM, mediciones de ATD en atmósfera y temperatura no controlada.

Palabras claves: EFECTO MAGNETOCALORICO, REFRIGERACION MAGNETICA, MANGANITAS

Magnetocaloric effect in strongly correlated electron system

Abstract

The magnetocaloric effect (MCE) correspond to the thermal response of a magnetic material when a magnetic field is applied.

It can be quantified as the reversible temperature change (ΔT_{ad}) experienced by the material when the field variation is performed in an adiabatic process or, as the reversible change in magnetic entropy (ΔS_M) if the field variation is performed in an isothermal process.

At present, there is a great interest in MCE, mainly motivated by its application in magnetic refrigeration (MR) systems. This technology appears to be a more efficient and environmentally friendly than the technology currently used for refrigeration at room temperature.

In this work we studied the MCE in manganites of $\text{La}_{0.625-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ for $x = 0.2, 0.32$, and 0.5 . The phenomenon was observed by direct methods, through a Differential Thermal Analysis (DTA) and by indirect methods, using a Maxwell's relationship and the specific heat. The methods were compared to each other and the Maxwell's relationship validity was discussed.

Manganite of $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$ (LSMO(0.12)) was synthesized by Liquid-Mix, which was structurally characterized by XRD. A Rietvelt refinement was obtained from which a rhombohedral crystal structure $R - 3C$ was obtained $a = b = 5.5177$ and $c = 13.3501$. With the synthesized material two tablets were obtained, one of $18.1\text{mm} \pm 0.1\text{mm}$ diameter, and another smaller of $1.1\text{mm} \pm 0.1\text{mm}$. The smaller sample was magnetically characterized from magnetization curves as a function of temperature with a PM-FM transition at $T_C = 297\text{K}$. The EMC was then measured directly and indirectly and a ΔS_{max} of 1100mJ/molK was obtained for a field of 3T and a ΔT_{ad} maximum of 1.93K . This manganite is profiled as a good candidate to be used in MR.

The largest tablet was used as a target to grow films by pulsed laser deposition technique. The films were grown on a Si/SiO₂ substrate. They were characterized by means of XRD, finding that the structure obtained for the film is different from that of the bulk. On the other hand, AFM and SEM images were realized and a polycrystalline surface was obtained. Magnetization measurements were performed as a function of the temperature at which a PM-FM transition was seen at $aT_C = 175\text{K}$. Finally, EMC measurements were performed indirectly.

On the smaller sample of LSMO(0.12), DTA measurement at atmosphere conditions without temperature control was performed as a previous step for

a possible MR application.

Key words: Magnetocaloric effect, Magnetic refrigeration, Manganites,

A mi papá, el flaco Goijman y a mi mamá, la negra Celina.

Agradecimientos

Llegado este momento, en que el final de la escritura ha llegado me encuentro en la situación de mirar hacia atrás para agradecer a todas las personas que han formado parte de ella directa o indirectamente a lo largo de estos 5 años. Probablemente me olvide de muchas.

Para comenzar, quiero agradecer a mi director Mariano Quintero, por la paciencia que me tuvo, por ayudar a mi formación, por las charlas y por recordarme todo el tiempo que algo estaba aprendiendo.

A Leticia Granja, por su colaboración en las charlas, y sobre todo por darme una mano con los films y las correcciones realizadas. A G. Leyva que me adentró en el arte de la química de los procesos de síntesis.

A Seba por las mediciones de último momento. Al departamento de materia condensada que tan cálidamente me dio un lugar de trabajo.

A mis compañeros de oficina, Mechi, no solo por darme una mano con las mediciones de AFM y las discusiones sobre física, sino también por las charlas de la vida cotidiana. A Lalo y Yessi por hacer tan agradables los días en la oficina.

Al Batahola: Marina, Diana, Pau y Anee... No puedo resumir lo que tengo que agradecerles, son lo mas bello que encontré en este doctorado.

A los chicos con los compartí los almuerzos y tardes de cafe: Christian H, Manuel, Gustavo, Mariano P, Leo, Pablo, Diego, Jere. A Nahuel, por la tortas.

A Dario y M Emilia, por todo, pero en particular por su ayuda con LaTeX.

A mi familia, por estar siempre y bancarme en todas.

A Diego, mi compañero, que este último tiempo se saturó de paciencia. A mis peques, Vladi y Cami, que se formaron como yo durante esto últimos cinco años y que están esperando que termine de escribir esta tesis para volver a pasar mas tiempo conmigo.

Indice

1	Introducción	1
1.1	Efecto Magnetocalórico	1
1.2	Refrigeración Magnética	3
1.3	Disposición del trabajo	6
2	Física de las manganitas	7
2.1	Estructura Cristalina de las manganitas	7
2.2	Configuración electrónica	9
2.3	Propiedades eléctricas y magnéticas de las manganitas	10
2.3.1	Interacción de Doble intercambio	11
2.3.2	Orden de carga	12
2.3.3	Diagrama de Fases	12
2.3.4	Separación de Fases	14
3	Técnicas experimentales	15
3.1	Magnetómetro de muestra vibrante	15
3.1.1	Magnetómetro VSM	17
3.1.2	Transporte Electrico ETO	19
3.1.3	Capacidad calorífica HC	22
3.2	Síntesis de materiales	27
3.2.1	Reacciones Sol-Gel	27
3.2.2	Síntesis de las manganitas estudiadas	27
3.2.3	Caracterización estructural	31
3.3	Crecimiento de películas por ablación laser	32
3.3.1	Descripción del PLD	33

3.3.2	Crecimiento de películas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	34
4	Metodos de observacion del Efecto Magnetocalorico	37
4.1	Física y modelo del Efecto Magnetocalórico	37
4.1.1	Termodinamica del Efecto Magnetocalórico	38
4.1.2	Entropía y Efecto Magnetocalórico	41
4.1.3	Proceso no adiabático	42
4.2	Análisis Térmico Diferencial	44
4.2.1	Optimización del sistema de medición	44
4.2.2	ΔT medido vs ΔT adiabático	47
4.2.3	Efecto magnetocalórico observado por ATD	48
4.3	Determinación indirecta del Efecto Magnetocalórico	52
4.3.1	Técnicas magnetométricas: Medidas de magnetización a temperatura constante	52
4.3.2	Técnicas Termodinámicas: Medidas de calor específico	53
5	Efecto Magnetocalórico en $\text{La}_{0.625-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$	55
5.1	Comportamiento magnético del sistema	
	$\text{La}_{0.625-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$	56
5.1.1	Sistema $\text{La}_{0.425}\text{Pr}_{0.2}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ (LPCMO(0.2))	56
5.1.2	Sistema $\text{La}_{0.125}\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ (LPCMO(0.5))	60
5.1.3	Sistema $\text{La}_{0.305}\text{Pr}_{0.32}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ (LPCMO(0.32))	62
5.2	Caracterización termodinámica del sistema	
	$\text{La}_{0.625-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$	66
5.3	Efectos del dopaje en la respuesta Magnetocalórica	68
5.3.1	Efecto Magnetocalorico a partir de medidas de magnetización	68
5.3.2	Efecto Magnetocalorico a partir de medidas de calor específico	73
5.3.3	Separación de fases en el Efecto Magnetocalórico	75
5.4	Análisis térmico diferencial	79
5.4.1	Análisis térmico diferencial para LPCMO(0.2)	80
5.4.2	Análisis térmico diferencial para LPCMO(0.5)	84
5.4.3	Análisis térmico diferencial para LPCMO(0.32)	86
5.5	Sumario	86
6	Efecto magnetocalórico en $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$	89
6.1	Efecto magnetocalórico en $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$	89
6.1.1	Caracterización estructural	90

6.1.2	Caracterización magnética y termodinámica	92
6.1.3	Efecto magnetocalorico	93
6.1.4	Comparaciones	97
7	Efecto Magnetocalórico en películas de $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$	101
7.1	Caracterización magnética, morfológica y estructural de los films . .	101
7.1.1	Estructura y morfología del film	102
7.1.2	Caracterización magnética	105
7.2	Efecto Magnetocalórico	107
7.3	Comparaciones entre el bulk y el film	110
8	Refrigeración magnética	113
8.1	Dispositivo de medición	113
8.2	Efecto magnetocalorico a temperatura ambiente	116
8.2.1	Resultados para $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$	116
8.2.2	Resultados para $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$	116
8.3	Discusiones finales	120
9	Conclusiones	121
A	Análisis Térmico Diferencial	125
A.1	Calor específico del portamuestras	125
A.2	Cálculo de ΔT adiabático	128
Bibliografía		x

Indice de figuras

1.1	Comparación del funcionamiento entre un ciclo solido y un ciclo gaseoso. A la izquierda se muestra un ciclo completo para una material magnético. (a) El material se halla a una temperatura de equilibrio T_{eq} con sus momento magnéticos desordenados. (b) Se le aplica un campo magnético H de manera adiabática. Los momentos magnéticos se ordenan, produciéndose el aumento de temperatura a $T_{eq} + \Delta T$ por EMC. (c) Con el campo H aplicado el material libera calor volviendo a la temperatura de equilibrio. (d) Se quita el campo de manera adiabática, produciendo el desorden magnético y disminuyendo la temperatura a $T_{eq} - \Delta T$. (e) Ahora el material debe absorber calor para volver a la temperatura de equilibrio. . . .	4
1.2	Aquí se muestra el diagrama del Ciclo de Brayton que opera entre dos temperaturas. Se señala cada punto correspondiente al diagrama de la figura 1.1 para su comparación.	4
2.1	Estructura perovskita ideal y posiciones de los iones.	8
2.2	Desdoblamiento de niveles y ocupación de los 5 orbitales 3d del Mn. El campo electrostático cristalino desdobla los 5 orbitales originalmente degenerados en dos grupos t_{2g} y e_g . Niveles que, en el Mn^{3+} se vuelven a desdoblar por la distorsión Jahn-Teller.	10
2.3	Diagrama de fases para $La_{0.625-x}Pr_xCa_{0.375}MnO_3$	13

2.4	Diagrama de fases para $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Las distintas fases que aparecen corresponden a las siguientes siglas: Estructura cristalina Distorsión Ortorrombica O'; Ortorrombica O; Orden orbital ortorrombica O''; Romboedrica R; Tetragonal T; Monoclinica Mc y Hexagonal H. La estructura magnética, Paramagnética PM (verde); orden de corto alcance SR; cantedo CA, estructura antiferromagnética tipo A AFM (amarillo); ferromagnética FM (azul); separación de fases PS y AFM tipo C. El estado electrónico, corresponde es aislante I (colores oscuros) o metálico M (colores claros). (Diagrama de fases tomado de la referencia (Hemberger et al., 2002))	13
3.1	Imagen del equipo Versalab que se utilizó para realizar las mediciones en este trabajo.	16
3.2	Esquema principal de funcionamiento para la opción VSM. La muestra es introducida dentro del cabezal por medio de una varilla de carbono que sostiene el portamuestras, el motor genera el movimiento oscilatorio bajo la acción de un campo magnético generado por un electroimán. Sobre las bobinas se produce una variación de flujo magnético la cual es proporcional al momento magnético de la muestra.	18
3.3	Principio de operación del VSM	19
3.4	Típica ubicación de los cables en una muestra de película delgada rectangular para (a) cuatro puntas y (b) geometría de cables a dos puntas.	21
3.5	Ejemplo de conexión de muestras: En el canal 1 la conexión es por medio de 2 terminales mientras que en el canal 2 está hecha por medio de 4 terminales.	22
3.6	Vista superior (izquierda) e inferior (derecha) del disco (puck) sobre el cual se colocan las muestras.	23
3.7	Conexión térmica entre la muestra y la plataforma en la Opción de Capacidad Calorífica.	23
3.8	Vista expandida del Puck Calorímetro. En la parte superior se observa la tapa del calorímetro, luego el disco en el que se encuentra la base para la muestra junto con los termómetros. A continuación se halla el mandril que funciona de contacto entre la cámara del Versalab y el calorímetro.	24

3.9	Posibles formas de procesar un material obtenido mediante la técnica sol-gel.	28
3.10	Diagrama de fases magnéticas derivado del estudio de muestras policristalinas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Las distintas fases que aparecen corresponden a las siguientes siglas: paramagnético y aislante (PI), paramagnético y metálico (PM), cantedo y aislante (CI), ferromagnético y aislante (FI) y ferromagnético y metálico (FM). Estos diagramas de fases han sido adaptados de la referencia (Urushibara et al., 1985)	28
3.11	Proceso de mezclado del material.	30
3.12	Material luego de 24 hs de secado en horno	30
3.13	Proceso de molienda del material.	31
3.14	Esquema de una reflexión de Bragg para una familia particular de planos separados una distancia d . La diferencia de camino óptico entre los haces reflejados en planos contiguos es $2d \sin \theta$	32
3.15	Fotografía del equipo MBM PLD, ubicado en el Centro Atómico Constituyentes.	33
3.16	Esquema de un sistema ablación láser.	34
3.17	Pastilla de $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$ montada en el portablanco para realizar el crecimiento de films.	35
4.1	Esquema del dispositivo utilizado para realizar las mediciones. La muestra, el sensor y el puck, se hallan acoplados térmicamente como se ve en la figura.	42
4.2	A la izquierda se puede observar el portamuestras original y a la derecha el mismo mejorado.	45
4.3	Curva de Temperatura en función de la Resistencia para ambos sensores Cernox. En cada canal se mide el valor de la resistencia.	46
4.4	Esquema de conexión de los sensores al puck. Se utilizó la medición por medio de 4 terminales para medir la resistencia de cada sensor.	47
4.5	La figura corresponde a un medición de ATD en tiempo real para dos muestras que se hallan en un baño térmico de $T = 230K$. El color rojo corresponde a la muestra a la que se quiere medir EMC y el negro a la referencia de alúmina.	49
4.6	Variación de la temperatura en función del tiempo y variación del campo aplicado en función del tiempo.	50

4.7	Acercamiento de la zona en la que se produce el aumento de temperatura en la figura 4.6 y el campo aplicado superpuesto.	50
4.8	Variación de temperatura de la muestra en función del campo magnético aplicado. La flecha indica el sentido en que se aplica el campo.	51
5.1	Figura superior: Curvas de magnetización en función de la temperatura para la muestra <i>LPCMO</i> (0.2). La temperatura crítica se halla entre $T = 220K$ y $T = 245K$ según la intensidad del campo magnético aplicado. Figura inferior: Curvas de magnetización en función del campo magnético H para la muestra <i>LPCMO</i> (0.2). A partir de $T = 230K$ puede observarse que comienza a haber una transición de fase.	57
5.2	Derivada de las curvas MT en función de la temperatura para la muestra <i>LPCMO</i> (0.2). La $T_C = 220K$ para un campo de 0.01 a 0.1T, al incrementar el campo se observa el corrimiento hacia temperaturas mayores.	59
5.3	Diagrama de fases del sistema <i>LPCMO</i> (0.2) construido a partir de las mediciones de magnetización en función de la temperatura para distintos campos.	59
5.4	Figura superior: Curvas de magnetización en función de la temperatura para la muestra <i>LPCMO</i> (0.5). Figura inferior: Curvas de magnetización en función del campo magnético H para la muestra <i>LPCMO</i> (0.5).	60
5.5	Derivada de las curvas MT en función de la temperatura para la muestra <i>LPCMO</i> (0.5).	61
5.6	Diagrama de fases del sistema <i>LPCMO</i> (0.5) construido a partir de las mediciones de magnetización en función de la temperatura para distintos campos.	62
5.7	Figura superior: Curvas de magnetización en función de la temperatura para campos H entre 0.01T y 3T de la muestra <i>LPCMO</i> (0.32). La T_{C1} se halla entre $T = 200K$ y $T = 235K$ según la intensidad del campo magnético aplicado. Y la T_{C2} entre $T = 80K$ y $T = 100K$. Figura inferior: Curvas de magnetización en función del campo magnético H para la muestra <i>LPCMO</i> (0.32).	64

5.8	Temperaturas críticas obtenidas a partir de dm/dT . Se hallan señaladas la T_{C1} y T_{C2} . Para campos $H = 0.01T$ se observa un pico grande en la zona definida como T_{C2} mientras que para $H = 3T$ solo se observa T_{C1}	65
5.9	Diagrama de fases del sistema LPCMO(0.32) construido a partir de las mediciones de magnetización en función de la temperatura para distintos campos.	66
5.10	Curvas de calor específico de la serie LPCMO como función de la temperatura y campo constante.	67
5.11	Curvas de entropía obtenidas por integración numérica para la muestra LPCMO(0.2), a partir de las curvas MH y la ecuación 4.49. El cuadro superior corresponde a temperaturas lejanas a la de Curie, el inferior corresponde a temperaturas cercanas a la temperatura crítica. Se puede observar el cambio en las concavidades de las curvas además del rápido crecimiento en valor absoluto cuando nos acercamos a la T_C	69
5.12	Aquí se muestra un acercamiento de la curva S para una temperatura de $230K$, la zona corresponde a la aplicación de un campo magnético H que crece hasta $30kOe$ y luego disminuye hasta 0. En la figura se señalan los puntos de entropía que se utilizan para calcular ΔS_{MH}	70
5.13	Magnetización en función del campo magnético para la muestra LPCMO(0.32) en la cual se distingue la curva virgen.	71
5.14	En el grafico superior se puede ver la variación de entropía para la muestra LPCMO(0.2), a partir de curvas MH. El máximo de entropía se observa cerca de la T_C . En la figura del medio, se halla la variación de entropía para la muestra LPCMO(0.32) a partir de curvas MH. Es posible observar dos máximos los cuales están asociados a la T_{C1} y la T_{C2} . En el grafico inferior se ve la variación de entropía para la muestra LPCMO(0.5) a partir de curvas MH. Hay dos máximos, el mayor corresponde a la $T_{co} = 220K$, el menor a la $T_N = 180K$	72
5.15	Variación de entropía en función de la temperatura para la muestra LPCMO(0.2), LPCMO(0.32)y LPCMO(0.5), obtenidas a partir del calor específico.	74

5.16	Variación de entropía para las tres muestras en función de la temperatura. Los puntos rellenos corresponden al cálculo por medio de la relación de Maxwell y curvas de magnetización. Los puntos vacíos corresponden al cálculo por medio del calor específico.	76
5.17	Curva de histéresis y magnetización de equilibrio.	77
5.18	Trabajo para la muestra LPCMO(0.32) calculado a partir del área en la curva de histéresis.	78
5.19	Gráfico del ΔS , en negro se ve la curva que proviene de las curvas de magnetización a partir de la relación de Maxwell, en rojo la que proviene de integrar calor específico y en azul la curva "corregida" según se propuso en la ecuación 5.4.	78
5.20	La figura corresponde a una medición de LPCMO(0.2), es una curva de temperatura en función del campo. La muestra y la referencia son puestas bajo la acción de un campo magnético que varía, mientras se les mide la temperatura. La curva roja corresponde a la muestra de alúmina (referencia) que no cambia su temperatura con el campo mientras que en la muestra de manganita la temperatura aumenta y luego disminuye.	80
5.21	Curva de ΔT en función de T para una muestra de LPCMO(0.2). La manganita no presenta variaciones significativas de temperatura por debajo de los $200K$ o por encima de $240K$, pero entre estas temperaturas, cercanas a la temperatura de la transición de fase, se produce un aumento abrupto de temperatura, dando como resultado un pico en el ΔT	81
5.22	Curva de ΔT_{ad} en función de T para una muestra de LPCMO(0.2). Se gráfica también el ΔT a partir del cual se obtuvo la variación adiabática. En el gráfico superior se muestra el aumento de temperatura al aplicar el campo magnético. En el inferior se retira el campo y se observa una disminución de temperatura.	82
5.23	Curva de ΔT_{ad} en función de T para una muestra de LPCMO(0.2). Se gráfica también el ΔT medido en las curvas.	83
5.24	Comparación entre curva de ΔT en función de T utilizando sensores Pt1000 y Cernox.	84
5.25	Curva de ΔT en función de T para una muestra de LPCMO(0.5).	85
5.26	Comparación entre la curva de ΔT y ΔT_{ad} en función de T para una muestra de LPCMO(0.5).	85

5.27	Curva de ΔT en función de la temperatura para una muestra de LPCMO(0.32).	86
6.1	Difractograma de polvo de LSMO(0.12).	90
6.2	Ajuste por medio del método de Rietveld del difractograma de polvos obtenido para la muestra LSMO(0.12). Los puntos rojos corresponden al difractograma observado experimentalmente. En negro se ve el calculado por medio de Rietveld y en azul la curva diferencia entre estas dos. Las posiciones de los picos de Bragg están señaladas por las líneas verdes.	91
6.3	Diagramas tomados de las referencias (Kawano et al., 1996b) y (Mitchell et al., 1996) respectivamente.	92
6.4	Magnetización en función de la temperatura de polvo de LSMO(0.12) sintetizado. En el inset se calcula la T_C a partir de $\frac{dM}{dT}$	94
6.5	Calor específico para la muestra LSMO(0.12)	94
6.6	Curvas de ΔS para distintos campos H. El ΔS es mayor conforme aumenta el campo magnético, pero siempre se halla en el mismo punto correspondiente a la T_C	95
6.7	Curva de ΔS calculada a partir del calor específico.	96
6.8	Curva de ATD para la muestra LSMO(0.12)	97
6.9	Curva de ΔT_{ad}	98
6.10	Curvas de ΔS obtenidas a partir de mediciones de magnetización y la relación de Maxwell, junto con calor específico para el bulk y análisis térmico diferencial.	99
7.1	Comparación entre el difractograma obtenido para el el film LSMO/Si/SiO ₂ y para el polvo de LSMO(012). En el caso del film lod difractogramas se obtuvieron por medio de incidencia rasante.	102
7.2	Acercamiento de la zona del difractograma de la figura 7.1 que se halla entre $2\theta = 30^\circ$ y $2\theta = 55^\circ$. El difractograma en color rojo corresponde al polvo, mientras que el film se ve en color marrón. Las reflexiones de Bragg de la estructura del LSMO(012) se señalan con la línea verde.	103
7.3	Comparación teórica de estructuras R-3C, Pnma y cubica.	104

7.4	Micrografía obtenida por microscopia de barrido electrónico. Se puede ver una superficie con granos, el tamaño tiene mucha dispersión. El tamaño de los mismos se encuentra entre $140nm$ y $67nm$	105
7.5	Imagen de la superficie del film obtenida por medio de AFM.	106
7.6	Curvas Magnetización en función de la temperatura para el film. Se aplicó el campo y se realizó la medición mientras el film era enfriado.	107
7.7	Comparación de las curvas MT obtenidas para LSMO(012) en polvo (figura superior) y crecido sobre un sustrato de Si/SiO (figura inferior). Vemos que la transición de fase para el film es mucho mas suave que para la muestra de polvo. Para el campo de $0.5T$ la $T_C = 160K$ mientras que para $2T$ la $T_C = 170K$. En el caso del bulk $T_C = 290K$	108
7.8	Curvas Magnetización en función del campo magnético para el film.	109
7.9	Curvas de ΔS para el film obtenidas de manera indirecta a partir de la relación de Maxwell.	109
7.10	Variación de entropía para el film obtenido partir de curvas de magnetización en función del campo.	110
7.11	Comparación de ΔS obtenido a partir de las curvas de magnetización en función del campo para el film de LSMO(0.12)/Si/Sio y para el polvo de LSMO(0.12).	112
8.1	Portamuestra y pastilla de LSMO(012).	114
8.2	Fotografías del portamuestras. (a) Portamuestras de teflón con la manganita en su interior. Sobre ella se encuentra el sensor Pt1000. Se ven tambien los pines por medio de los cuales se conectara todo al sistema de adquisición. (b) Portamuestras con su tapa para aislar la manganita. (c) Vista de perfil del portamuestras cerrado. Todo el conjunto se halla sobre un soporte.	115
8.3	Figura izquierda: motor paso a paso e iman de Neodimio, conectados a la placa Arduino. Figura derecha: Electroiman y cámara de vacío.	115
8.4	Variación de la resistencia para la manganita LSMO(0.12) a temperatura ambiente.	117

8.6	Variación de la temperatura para la manganita LSMO(0.33) a temperatura ambiente. Al comenzar a medir, no hay campo magnético, luego se acerca el imán y comienza a producirse la subida de temperatura. Como el proceso no es realmente adiabático, al saturar la muestra comienza a descender su temperatura, sin llegar a la temperatura original.	117
8.5	Variación de la resistencia para la manganita LSMO(0.12) a temperatura ambiente.	118
8.7	Figura superior: primer pico correspondiente a la figura 8.6, la variación de temperatura es de $1.2K$. Figura inferior: segundo pico de la figura 8.6, en este caso la variación de temperatura es de $0.7K$	119
A.1	Curva medida de variación de temperatura de uno de los sensores durante la aplicación del pulso.	126
A.2	Modelo para el acoplamiento del sensor con la muestra y el puck utilizando el método de relajación térmica.	127
A.3	Capacidad calorífica del sensor.	128
A.4	Areas para calcular ΔT_{ad}	129

1

Introducción

1.1 Efecto Magnetocalorico

El efecto magnetocalórico (EMC) consiste en una respuesta térmica de los materiales cuando son sometidos a una variación de campo magnético. Se puede cuantificar como el cambio reversible de temperatura (ΔT_{ad}) que experimenta el material cuando la variación del campo se realiza en un proceso adiabático; o bien, como el cambio reversible de entropía magnética (ΔS_M) si la variación del campo se realiza en un proceso isotérmico.

Para ilustrar la aparición del fenómeno, consideremos un sistema de espines, cerca de su temperatura de orden magnético. La entropía de dicho sistema puede considerarse como una suma de dos contribuciones: la entropía relacionada con el ordenamiento magnético y la entropía relacionada con la temperatura del sistema. La aplicación de un campo magnético ordenará los momentos magnéticos que comprenden el sistema, que están desordenados por la energía de agitación térmica, y, por consiguiente, la entropía que depende del orden magnético (ΔS_M) se reducirá. Si se aplica un campo magnético en condiciones adiabáticas cuando no hay intercambio de calor con el entorno, la entropía relacionada con la temperatura debe aumentar para mantener la entropía total del sistema constante. El aumento de esta entropía implica el calentamiento del sistema, y un aumento de su temperatura. Por el contrario, al retirar el campo, los momentos magnéticos vuelven a su estado de desorden original. La entropía magnética aumenta, por lo cual, para mantener la entropía total constante el sistema debe bajar su temperatura.

Durante el siglo XIX, varios investigadores estudiaron el efecto. En 1843 Joule

(Joule, 1843), observó que el calor se desarrolla en muestras de hierro sometidas a un campo magnético cambiante. William Thomson (conocido también como Lord Kelvin) (Thomson, 1860) fue el primero en darse cuenta de que si la magnetización de una muestra disminuye en función de la temperatura, la muestra se calentará de manera reversible cuando se introduzca en un campo magnético y se enfriará cuando sea retirada del mismo. Esto lo demostró en términos termodinámicas en 1860. Sin embargo, no estimó la magnitud del efecto y no intentó observarlo experimentalmente.

No fue hasta 1917, cuando P. Weiss y A. Piccard (Weiss y Piccard, 1917) descubrieron experimentalmente el efecto magnetocalórico observando un cambio de temperatura considerable y reversible en el níquel cerca de su temperatura de Curie. Distinguieron claramente el calor de la histéresis y dieron un tratamiento termodinámico satisfactorio del efecto (Weiss y Piccard, 1918).

A mediados de los años veinte P. Debye (Debye, 1926) y W. Giauque (Giauque, 1927), separadamente uno del otro, se habían dado cuenta de que sales paramagnéticas, podían alcanzar temperaturas muy bajas mediante la desmagnetización adiabática. La física que había detrás era similar a la del efecto magnetocalórico para materiales ferromagnéticos.

Mediante la magnetización de la sal mientras está en contacto térmico con un baño de helio líquido, aislando térmicamente la sal magnetizada y eliminando el campo magnético, pueden conseguirse temperaturas considerablemente inferiores a 1 kelvin.

Esto fue demostrado experimentalmente primero por Giauque y MacDougall en 1933 (Giauque y MacDougall, 1933) quienes consiguieron llegar a un valor de temperatura de $0.25K$.

Entre 1933 y 1976 se realizaron algunas investigaciones sobre la utilización del EMC para el enfriamiento, pero el gran paso a través de la refrigeración magnética a temperatura ambiente fue dado en 1976, cuando Brown desarrollo un refrigerador magnético usando Gadolinio metálico como refrigerante magnético. En su prototipo de refrigerador magnético, Brown obtuvo una reducción de la temperatura de $14K$ para una variación del campo magnético de 0 a $7T$ (Brown, 1976). Después del trabajo de Brown, se ha hecho un gran esfuerzo para hacer factible la refrigeración magnética a temperatura ambiente.

El interés en la investigación del EMC ha aumentado en las últimas décadas, principalmente por la perspectivas de la creación de máquinas magnéticas de

refrigeración que utilizan materiales magnéticos como cuerpos de trabajo. Pero también, debido a la posibilidad de obtener información sobre el estado magnético y las transformaciones de fase magnética en materiales magnéticos que es difícil de obtener por otros métodos. Hoy día el estudio del EMC viene marcado por el descubrimiento de V. K. Pecharsky y K. A. Gschneidner Jr. (Pecharsky y Gschneidner, 1997) en 1997 de EMC gigante (EMCG) en $Gs_5(Si_2Ge_2)$ en torno a la temperatura ambiente, lo que ha disparada la búsqueda de materiales para refrigeración magnética. La misma ha sido llamada, al menos potencialmente, a ser una alternativa más eficiente y medioambiental que la tecnología empleada en la actualidad en la refrigeración a temperatura ambiente.

1.2 Refrigeración Magnética

Sobre la base del EMC es posible crear refrigeradores magnéticos, tecnología en la cual los materiales magnéticos se utilizan como cuerpos de trabajo en lugar de un gas, y la magnetización/desmagnetización se utiliza en lugar de la compresión/expansión necesaria en los refrigeradores convencionales. Para realizar cualquier proceso de enfriamiento es necesario tener un sistema en el que la entropía dependa de la temperatura y de algún parámetro externo. En el caso de un gas este parámetro es presión, y en el caso de un material magnético es un campo magnético. El uso de estos refrigerantes hace que la tecnología de la refrigeración magnética no provoque deterioros en la capa de ozono ni problemas de calentamiento global, lo cual la hace mas eficiente, estable, silenciosa, duradera y amigable.

El primer documento al respecto, es del año 1976, en el cual Brown (Brown, 1976), usando Gd como refrigerante magnético, una disolución de agua y alcohol como intercambiador de calor (material refrigerador), y una variación del campo magnético de $7T$, consigue alcanzar un enfriamiento de $47K$ partiendo de una temperatura del foco caliente de $319K$. A partir de ese momento se ha convertido en una alternativa real.

En la refrigeración magnética a temperatura ambiente, la elección del ciclo termodinámico viene determinada por la respuesta magnetocalórica del refrigerante. En la figura 1.1 se muestra la equivalencia entre un esquema de calentamiento/enfriamiento para una material solido y un gas.

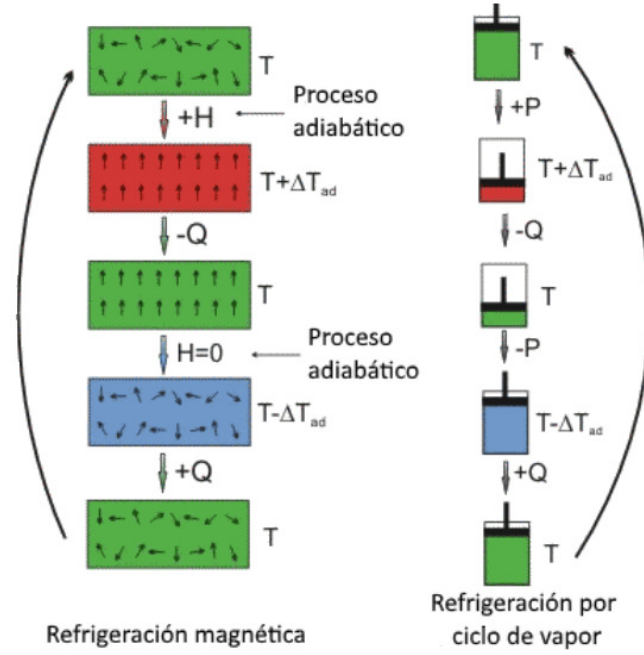


Figura 1.1: Comparación del funcionamiento entre un ciclo sólido y un ciclo gaseoso. A la izquierda se muestra un ciclo completo para una material magnético. (a) El material se halla a una temperatura de equilibrio T_{eq} con sus momentos magnéticos desordenados. (b) Se le aplica un campo magnético H de manera adiabática. Los momentos magnéticos se ordenan, produciéndose el aumento de temperatura a $T_{eq} + \Delta T$ por EMC. (c) Con el campo H aplicado el material libera calor volviendo a la temperatura de equilibrio. (d) Se quita el campo de manera adiabática, produciendo el desorden magnético y disminuyendo la temperatura a $T_{eq} - \Delta T$. (e) Ahora el material debe absorber calor para volver a la temperatura de equilibrio.

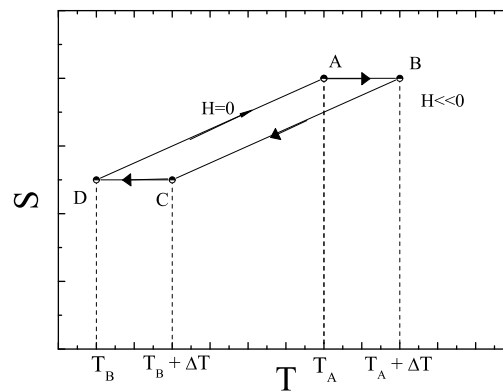


Figura 1.2: Aquí se muestra el diagrama del Ciclo de Brayton que opera entre dos temperaturas. Se señala cada punto correspondiente al diagrama de la figura 1.1 para su comparación.

En la figura 1.2 se vé el diagrama de un posible ciclo de refrigeración donde, en condiciones adiabáticas, se aplica un campo magnético H sobre un sistema que actúa como refrigerante magnético (proceso A-B). El ordenamiento de los momentos magnéticos produce una disminución de la entropía magnética ΔS_M la cual se compensa con un aumento de la entropía asociada a los grados de libertad no magnéticos, produciendo un aumento de la temperatura del sistema. Manteniendo el campo H aplicado, se enfría el sistema (proceso B-C) produciéndose un flujo de calor Q_{BC} hacia el ambiente (temperatura caliente) a través del fluido refrigerador, que podría ser agua. En el proceso C-D el sistema se enfría mediante desimanación adiabática obteniéndose un mayor desorden de los momentos magnéticos. El ciclo se cierra cuando el sistema se calienta absorbiendo calor Q_{DA} procedente de la temperatura fría o sistema que se quiere enfriar.

Los ciclos que involucran procesos adiabáticos requieren refrigerantes que presenten una respuesta magnetocalórica constante en un amplio rango de temperaturas. La elección del refrigerante magnético, en general, viene determinada por las siguientes características:

- Una respuesta magnetocalórica alta en el entorno de la temperatura de trabajo del refrigerador, hecho que se traduce en la necesidad de que el sistema refrigerante posea al menos una temperatura crítica T_C cercana a la temperatura ambiente.
- Ausencia de histéresis térmica y magnética.
- Bajo calor específico y alta conductividad térmica, permitiendo de esta manera grandes cambios de temperatura y facilitando los procesos de transferencia de calor.

Así es como en los últimos años se ha desatado una carrera en busca de un material que cumpla estas características y sea, además de bajo costo de fabricación.

1.3 Disposición del trabajo

En esta tesis nos propusimos estudiar el efecto magnetocalórico en materiales de la familia de las manganitas teniendo dos enfoques: por un lado el aporte a la física básica del estudio del EMC y la discusión de la validez de los mecanismos de observación del fenómeno. Por otro lado, una parte tecnológica a partir de la aplicación de este fenómeno a la refrigeración magnética, diseñando y construyendo un dispositivo de refrigeración que utilice como refrigerante un material sintetizado y estudiado en este trabajo.

En el capítulo 2, se detalla un panorama actual de la física de los compuestos que se estudian. A continuación, en el capítulo 3, se presenta una descripción general de las técnicas experimentales que se utilizan y en el capítulo 4, los diferentes métodos de observación del EMC utilizados en este trabajo, los cuales se dividen en dos grupos: directos e indirectos.

En los siguientes capítulos, se describe el trabajo realizado en el marco de esta tesis doctoral. La disposición elegida para su presentación consistió en agrupar las tareas según las razones científicas que las motivaron.

Una de las motivaciones que tuvo esta tesis fue el estudio del EMC para realizar un aporte a la física básica encaminados también en la discusión de la validez de los mecanismos de observación. Esto se detalla en el capítulo 5.

En el capítulo 6, se estudia un material sintetizado durante este trabajo, motivados por la búsqueda de materiales para su uso en refrigeración magnética.

Como un inicio para la posible aplicación de la tecnología de la refrigeración magnética a nivel de la micro y nano escala, en el capítulo 7 se presenta un estudio de EMC en películas delgadas. Las mismas fueron realizadas durante este trabajo utilizando como blanco el material sintetizado en el capítulo 6.

En el camino de avanzar en el diseño y la construcción de un dispositivo de refrigeración magnética, en el capítulo 8, se muestran algunas mediciones preliminares del EMC en el material obtenido en el capítulo 6 realizadas en una atmósfera y temperatura no controladas.

Finalmente, en el capítulo 9 se darán las conclusiones de este trabajo.

2

Física de las manganitas

2.1 Estructura Cristalina de las manganitas

Las manganitas son óxidos de manganeso, estructuralmente pseudo cúbicos. Su estructura cristalina es del tipo perovskita. La notación química mas general tiene la forma ABO_3 ; A y B pueden ser distintos tipos de iones y O son los oxígenos que conforman el óxido. El manganeso suele ocupar el sitio B y el lugar A es compartido por un lantánido y una tierra alcalina trivalente o divalente.

En la figura 2.1 se muestra la estructura mas simple de este tipo, una estructura cubica del tipo ($Pm3m$). En los vértices del cubo se encuentra el sitio A. En el centro de las caras del cubo se ubican cada uno de los 6 átomos de oxígeno formando un octaedro, y por último, en su centro se encuentra el sitio B ocupado por el átomo de manganeso Mn . En el caso ideal, el átomo A tiene número de coordinación 12 mientras el B tiene coordinación 6.

Si consideramos la estructura de la figura 2.1, compacta y formada por esferas rígidas de radio igual a los radios iónicos (r_A , r_B y r_O), geométricamente se satisface la igualdad

$$d(A - O) = \sqrt{2}d(B - O) \quad (2.1)$$

donde $d(A - O) = r_A + r_O$ y $d(B - O) = r_B + r_O$ son las distancias entre los oxígenos y los distintos cationes.

Generalmente esta estructura cristalina se halla distorsionada, dependiendo de distintos factores. Según el tipo de distorsión, la celda será romboédrica ($R3c$), tetragonal ($I4/mmm$) u ortorrómbica ($Pnma$, $Pbnm$).

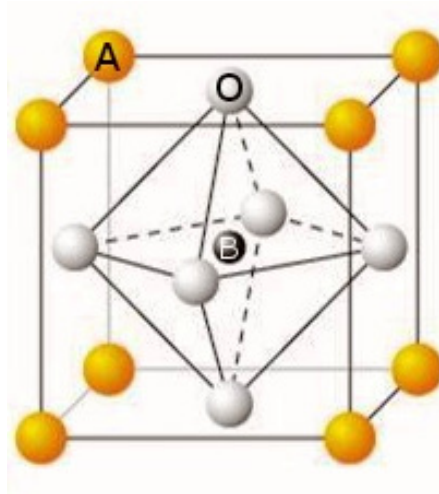


Figura 2.1: Estructura perovskita ideal y posiciones de los iones.

Una de las distorsiones características es que el grupo O_6 cambie su forma y pase de ser un octaedro a una bipirámide tetragonal. Otra distorsión característica es que el octaedro MnO_6 se incline o rote respecto a sus vecinos, al reducirse el tamaño de la cavidad ocupada por el catión del sitio A. O bien que el catión B (en este caso el Mn), se desplace del centro del octaedro cuando éste es pequeño. Las tres distorsiones pueden darse juntas o por separado en forma independiente. Goldschmidt (Gol, 1958) definió un factor de tolerancia en el estudio de las estructuras cristalinas, dada por una relación geométrica entre las distancias existentes entre los distintos átomos de la perovskita

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.2)$$

Este factor predice qué tipo de distorsiones tendrá el sistema debido a la diferencia de tamaños de los iones tomando como referencia la estructura ideal. Describe cómo la red de iones del sitio A afectará el espacio disponible de la red tridimensional de octaedros MnO_6 .

Para el caso en que la estructura de la perovskita sea cúbica y el empaquetamiento sea compacto, según la ecuación 2.2 se cumplirá que $t = 1$. En general, se suelen encontrar estructuras perovskitas con valores entre $0,78 \leq t \leq 1,05$. Si $t < 1$, las longitudes de los enlaces Mn-O disminuirán y los octaedros se inclinarán y rotarán acomodándose al espacio reducido en torno del sitio A, dando lugar a un ángulo menor a 180° para el enlace Mn-O-Mn. Si llegase a ocurrir que en el sitio A de la perovskita se encuentre más de un tipo de ion, el valor de r_A correspondiente será

el valor promedio $\langle r_A \rangle$.

Por último, el subgrupo de óxidos de manganeso, cuyas manganitas son las que estudiaremos mas adelante, son las que en su composición química contengan en el sitio A más de un tipo de ion $A_{1-x}A_xMnO_3$. En estos casos, a veces se busca cambiar el estado de oxidación del ion Mn reemplazando una cierta cantidad de A^{+3} por A^{+2} .

Este será el caso de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, la cual es una solución sólida de $LaMnO_3$ y $SrMnO_3$ cuyos estados de valencia son $La^{+3}Mn^{+3}O_3^{-2}$ y $Sr^{+2}Mn^{+4}O_3^{-2}$. Si sustituimos una parte de La^{+3} por Sr^{+2} una parte del Mn tendra valencia +4, entonces se obtendrá un sistema de valencia mixta del tipo $(La_{1-x}^{+3}Sr_x^{+2})(Mn_{1-x}^{+3}Mn_x^{+4})O_3^{-2}$ en donde la cantidad de Mn^{+3} y Mn^{+4} dependerá de la cantidad de Sr que haya sustituido al La .

En otros solamente se buscará variar su radio iónico medio, reemplazando parte de A^{+3} por A'^{+3} . Como en el caso del compuesto $La_{\frac{5}{8}-y}Pr_yCa_{\frac{3}{8}}MnO_3$, en el cual manteniendo constante la proporción de Ca^{+2} se varían las concentraciones de La^{+3} y de Pr^{+3} cuyos radios iónicos son $r_{La} = 0.136 \text{ nm}$ y $r_{Pr} = 0.129 \text{ nm}$ (Shannon, 1976).

Para la fracción de cada uno de estos elementos se suelen usar las variables x e y . En el primero de los casos, x es la fracción de iones con distintos estados de oxidación y la formula usada es $A_{1-x}A'_xMnO_3$. En el segundo, y se usa para la fracción de iones con diferentes radios iónicos.

2.2 Configuración electrónica

En las manganitas, las propiedades electrónicas están estrechamente relacionadas a la red. Muchos de los fenómenos interesantes que exhiben involucran una interacción compleja entre los grados de libertad de espín, carga y orbital.

Un ion de Mn aislado tiene una configuración electrónica que termina en el nivel $3d$ con sus cinco orbitales degenerados. Cuando se ubica en una estructura cristalina como la de la figura 2.1, el campo electrostático cristalino de simetría octaédrica desdobra los niveles energéticos de los cinco orbitales en dos grupos. Uno formado por dos orbitales, conocidos como e_g ($d_{x^2-y^2}$ y $d_{3z^2-r^2}$), cuyos lóbulos apuntan hacia los oxígenos. Este grupo es el de mayor energía. El otro grupo, el de menor energía, formado por tres orbitales denominados t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}), en estos los lóbulos apuntan en la dirección intermedia de los oxígenos. En la figura 2.2 se representa el efecto.

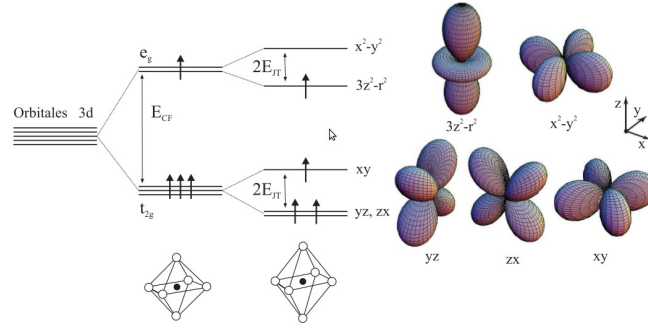


Figura 2.2: Desdoblamiento de niveles y ocupación de los 5 orbitales 3d del Mn. El campo electrostático cristalino desdobla los 5 orbitales originalmente degenerados en dos grupos t_{2g} y e_g . Niveles que, en el Mn^{3+} se vuelven a desdoblar por la distorsión Jahn-Teller.

Para el Mn, los espines de los electrones en los orbitales se alinean todos paralelos entre sí, cumpliendo la primera regla de Hund. El Mn^{2+} ($3d^5$) se encuentra en un estado de espín total $S = \frac{5}{2}$, con sus electrones de valencia ocupando cada uno de los orbitales. El Mn^{3+} ($3d^4$) se halla en un estado de espín total $S = 2$ donde tres de sus electrones de valencia están en cada uno de los orbitales t_{2g} y el otro en el orbital e_g . En cambio el Mn^{4+} ($3d^3$) está en un estado de espín total $S = \frac{3}{2}$ y cada uno de los electrones de valencia ocupa un orbital t_{2g} .

Una distorsión del octaedro de oxígeno como la mostrada en la figura 2.2, baja la simetría del cristal cúbico, de tal manera que la energía promedio de los niveles t_{2g} y e_g no cambia. Este tipo de distorsión no afecta al Mn^{4+} debido solamente a que los tres niveles t_{2g} están ocupados. Por consiguiente, esta deformación implicaría, un aumento en la energía total del sistema. En cambio, el Mn^{3+} puede bajar su energía en forma proporcional a la distorsión. Motivo por el cual, hay una tendencia de esta clase de iones a distorsionar su entorno octaédrico para así bajar su energía. Esto es conocido como efecto Jahn-Teller.

2.3 Propiedades eléctricas y magnéticas de las manganitas

Aunque las manganitas de fórmula $A_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ son mejor conocidas por sus propiedades magnetoresistivas colosales, estas también muestran grandes valores de ΔS_M en comparación con otros óxidos de metales de transición (Koubaa et al., 2011).

Un factor que define el valor del EMC en las manganitas es la correlación cuantitativa entre las distintas valencias de los iones de manganeso Mn^{3+} y Mn^{4+} lo que permite

la interacción de doble intercambio; entre más grande el número de esos pares, más grande la magnetización y el cambio de entropía magnética (Venkatesh et al., 2012).

Por otro lado, las propiedades magnéticas de las manganitas, la temperatura de Curie y la magnetización de saturación, son fuertemente dependientes del dopante y la cantidad del mismo (Krishnamoorthi et al., 2010).

2.3.1 Interacción de Doble intercambio

La correlación entre las propiedades eléctricas y magnéticas en las manganitas fue explicada por primera vez por C. Zener en 1951 (Zener, 1951), quien consideró que los electrones no cambian su orientación de espín al pasar de un ion a otro. Por lo tanto, esto sólo puede suceder si el acople entre los iones es ferromagnético. Por otro lado, cuando los espines de los átomos de Mn no son paralelos o la unión $Mn - O - Mn$ forma un ángulo menor que 180° , el transporte electrónico se torna más difícil. Este modelo de intercambio mediado por el ion O^{2-} , se conoce como modelo de doble intercambio (DE) y fue generalizado por Anderson y Hasegawa (Anderson y Hasegawa, 1955) algunos años más tarde, quienes consideraron la interacción de dos iones con sus momentos magnéticos orientados en direcciones arbitrarias, obteniendo la siguiente expresión analítica para la integral de transferencia de $DE(t_{ij})$:

$$t_{ij} = t_{ij}^0 \cos\left(\frac{\theta_{ij}}{2}\right) \quad (2.3)$$

Donde t_{ij}^0 es la integral de transferencia usual y θ_{ij} es el ángulo entre las direcciones de los espines de Mn vecinos.

El DE se puede interpretar pensando que el Mn^{3+} posee un electrón mas que el Mn^{4+} , si se dispone dos de estos iones cuyos momentos magnéticos estén alineados de forma paralela, el electrón del orbital e_g que se halla en al unión $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$, se puede acoplar tanto al carozo de un ion como al del otro, debido a que la configuración indicada y la opuesta $Mn^{4+}-O-Mn^{3+}$ son simétricas y, por lo tanto degeneradas. De aquí, no es posible identificar la valencia del Mn ya que el electrón de conducción está deslocalizado y puede dar lugar al transporte eléctrico. A partir de la validez del modelo de doble intercambio en manganitas, en general un estado de cargas deslocalizadas tiene asociada una estructura magnética del tipo FM. Y, al mismo tiempo, un estado FM suele tener conducción eléctrica del tipo metálica (la resistencia disminuye al disminuir la temperatura).

2.3.2 Orden de carga

Las manganitas de valencia mixta son compuestos desordenados, en las cuales los cationes Mn^{3+} y Mn^{4+} están distribuidos en la red. Sin embargo, puede ocurrir que estos cationes se ordenen en forma coherente dando lugar a un orden de iones con distinta carga en sitios específicos de la red. Este ordenamiento puede suceder para ciertas y determinadas condiciones de temperatura, dopaje, etc. El estado en el cual la red cristalina posee carga ordenada se llama orden de carga (CO).

El CO está asociado a un comportamiento aislante. Esta situación en la cual la carga se encuentra ordenada, puede estar asociada a un estado paramagnético (PM) o a uno AFM. Y es una consecuencia del fuerte acople que existe entre los electrones de valencia y las vibraciones de la red. El estado CO no es estable frente a la aplicación de campo magnético, ya que al favorecer el alineamiento de los momentos magnéticos, estamos aumentando la movilidad de los portadores de carga. Cuando la energía cinética que los portadores de carga ganan supera la repulsión coulombiana, el orden de carga desaparece.

2.3.3 Diagrama de Fases

Las características estructurales, eléctricas y magnéticas, en las manganitas están correlacionadas a través de las distintas interacciones presentes, dando lugar a una gran variedad de estados. La forma de visualizar toda esta información junta es a través de diagramas de fases.

A continuación, en la figura 2.3 y la 2.4 se muestra el diagrama de fases magnéticas en función del contenido de dopante de dos familias muy estudiadas y son las que se estudian, con otro enfoque, en esta tesis. Es la familia de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ por un lado y $\text{La}_{\frac{5}{8}-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{\frac{3}{8}}\text{MnO}_3$ por otro.

En la figura 2.3 se muestra el diagrama de fases para el $\text{La}_{\frac{5}{8}-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{\frac{3}{8}}\text{MnO}_3$. En el mismo es posible diferenciar 3 zonas según las concentraciones.

Para altas concentraciones el sistema de Pr, se halla en un estado CO, por el otro lado, a bajas concentraciones, el sistema es FM. En la región intermedia se observa un estado de separaciones de fases en donde coexisten estados de CO y FM.

En la figura 2.4 se puede ver que el diagrama de fases de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ no posee orden de carga y, además es posible ver que para $0,17 \leq x$ el compuesto estabiliza la fase FMM para temperaturas menores a la T_C .

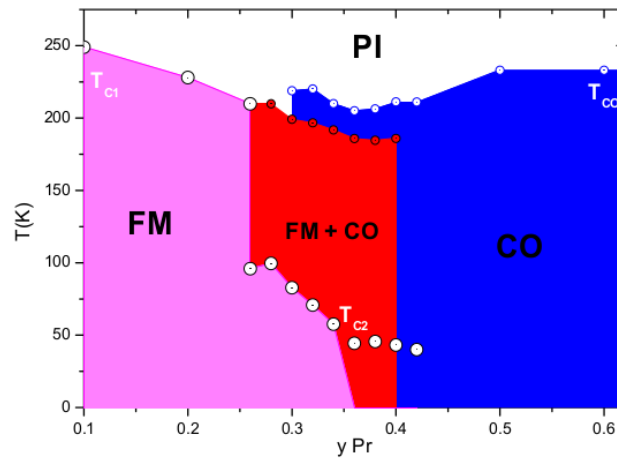


Figura 2.3: Diagrama de fases para $\text{La}_{0.625-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$.

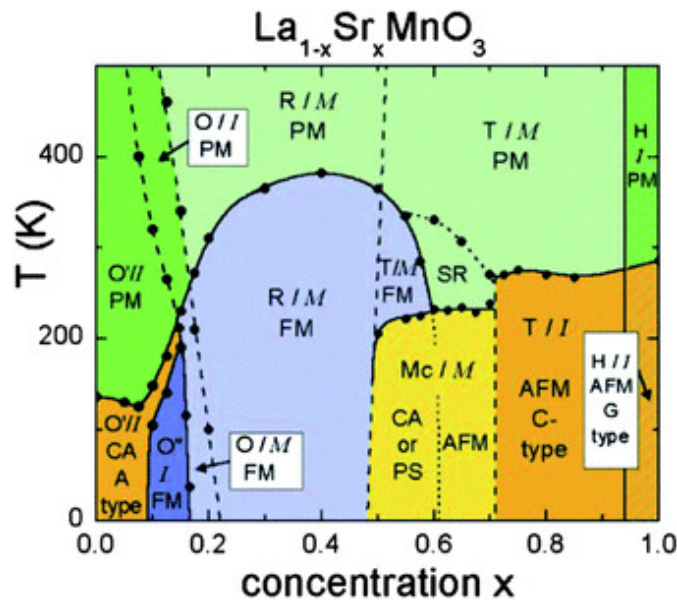


Figura 2.4: Diagrama de fases para $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Las distintas fases que aparecen corresponden a las siguientes siglas: Estructura cristalina Distorsión Ortorrónica O'; Ortorrónica O; Orden orbital ortorrónica O''; Romboédrica R; Tetragonal T; Monoclínica Mc y Hexagonal H. La estructura magnética, Paramagnética PM (verde); orden de corto alcance SR; cantedo CA, estructura antiferromagnética tipo A AFM (amarillo); ferromagnética FM (azul); separación de fases PS y AFM tipo C. El estado electrónico, corresponde es aislante I (colores oscuros) o metálico M (colores claros).

(Diagrama de fases tomado de la referencia (Hemberger et al., 2002))

2.3.4 Separación de Fases

La separación de fases (PS), consiste en la coexistencia de distintas fases electrónicas, magnéticas y estructurales. Surge de la competencia entre estados fundamentales FM y de CO. La PS ha sido observada en manganitas por diversos autores. Esta coexistencia de fases, intrínseca en determinados sistemas, fue visualizada por primera vez por Uehara y colaboradores haciendo uso de la técnica de Microscopía electrónica de transmisión (TEM) (Uehara et al., 1999).

Ya desde hace aproximadamente veinte años, gran parte de la comunidad científica se halla dedicada a comprender la naturaleza del estado de PS, la dinámica de las fases que coexisten y al rol que juega en la magnitud de la CMR. Actualmente existen evidencias, en diversos sistemas y haciendo uso de más de una decena de técnicas diferentes, que no dejan lugar a duda sobre la coexistencia de estados tan diferente desde el punto de vista de sus propiedades y tan similares desde el punto de vista energético (Israel et al., 2007).

3

Técnicas experimentales

En este capítulo se describen las distintas técnicas que fueron utilizadas en el transcurso de este trabajo. Comenzaremos con la descripción del equipo utilizado para caracterizar las muestras magnética y termodinámicamente.

Para poder determinar el Efecto Magnetocalórico (EMC) fue necesario realizar mediciones de magnetización y de calor específico, ya que a través de ellas es posible observarlo indirectamente.

Para observarlo de manera directa, se utilizaron medidas de resistencia. En el capítulo 4 se contará en detalle como se adapta la técnica a la observación del EMC.

Contaremos también técnicas de síntesis de materiales ya que, algunas de las muestras estudiadas fueron sintetizadas durante el transcurso de esta Tesis. Las mismas se realizaron por medio de la técnica de Liquid-Mix, y fueron caracterizadas estructuralmente por medio de Difracción de rayos X (DRX).

Por último, se explicará la técnica de ablación láser utilizada para el crecimiento de películas delgadas. Las cuales fueron caracterizadas estructuralmente y morfológicamente.

3.1 Magnetómetro de muestra vibrante

Para el estudio de propiedades magnéticas, térmicas y de transporte, se utilizó un equipo Quantun Design VersaLabTM, el cual se encuentra en el Laboratorio de propiedades eléctricas y magnéticas, dentro del Departamento de Materia Condensada en el CAC, CNEA.

En el mismo es posible aplicar una intensidad de campo magnético máxima de $H = 3T$. Tiene incorporado un criostato operado con 4He con lo cual es posible realizar experimentos en atmósfera controlada entre $50K$ y $400K$. Permite operar además, en dos rangos de presión: uno que denominamos Vacío Normal con presiones de hasta $2 Torr$ y, el segundo que denominamos Alto Vacío, corresponde a presiones menores a $1.10^{-4} Torr$.

Tiene tres funciones básicas para medir: VSM (Vibrating Sample Magnetometer), ETO (Electrical Transporter Option) y HC (Heat Capacity Option). En la función VSM se pueden realizar mediciones de magnetización de una muestra que vibra bajo la acción de un campo magnético. En la opción ETO se realizan mediciones de propiedades de transporte, como por ejemplo la resistencia de un material. Y, en HC se mide en un calorímetro el calor específico de la muestra.

En la figura 3.1 se muestra una foto del equipo utilizado.



Figura 3.1: Imagen del equipo Versalab que se utilizó para realizar las mediciones en este trabajo.

3.1.1 Magnetómetro VSM

El magnetómetro de muestra vibrante o VSM por sus siglas en inglés “Vibrating Sample Magnetometer”, es un dispositivo que determina el momento magnético m de una muestra a partir de la variación del flujo magnético que se induce en las bobinas de detección. La muestra se hace oscilar con un movimiento armónico en el interior de un campo H uniforme y constante. El movimiento de la muestra genera en las bobinas de detección una fuerza electromotriz inducida ε_s , proporcional al momento magnético m_s .

Mediante una configuración compacta de bobinas receptoras de gradiómetro¹, una amplitud de oscilación relativamente grande (1-3 mm) y una frecuencia de 40Hz, el sistema es capaz de resolver cambios de magnetización de menos de $10^{-6}emu$ (man, 2011b).

La opción VSM consta principalmente de un motor de transporte lineal VSM (cabezal) con el que se hace vibrar la muestra, la misma se halla en un portamuestras que es conducido dentro del cabezal por medio de una varilla de fibra de carbono. La varilla atraviesa el sistema de bobinas para detección. En la figura 3.2 se muestra el esquema descrito anteriormente. El sistema posee una electrónica para impulsar el movimiento del motor lineal y detectar la respuesta de las bobinas, además de la aplicación de software MultiVu para automatización y control.

Principio de operación del VSM

El principio básico de funcionamiento del magnetometro de muestra vibrante esta dado por el cambio de flujo magnético que induce sobre un voltaje en la bobinas de detección. La dependencia temporal del mismo está dada por la siguiente ecuación:

$$V_{bobina} = \frac{d\Phi}{dt} = \left(\frac{d\Phi}{dz} \right) \left(\frac{dz}{dt} \right)$$

En la ecuación anterior, Φ es el flujo magnético encerrado por la bobina receptora; z es la posición vertical de la muestra con respecto a la bobina, y t es el tiempo. Para una posición en la cual la muestra esta oscilando, el voltaje puede describirse como sigue:

$$V_{bobina} = 2\pi f C m A \sin(2\pi f t)$$

¹Un gradiómetro evalúa la diferencia entre dos mediciones.

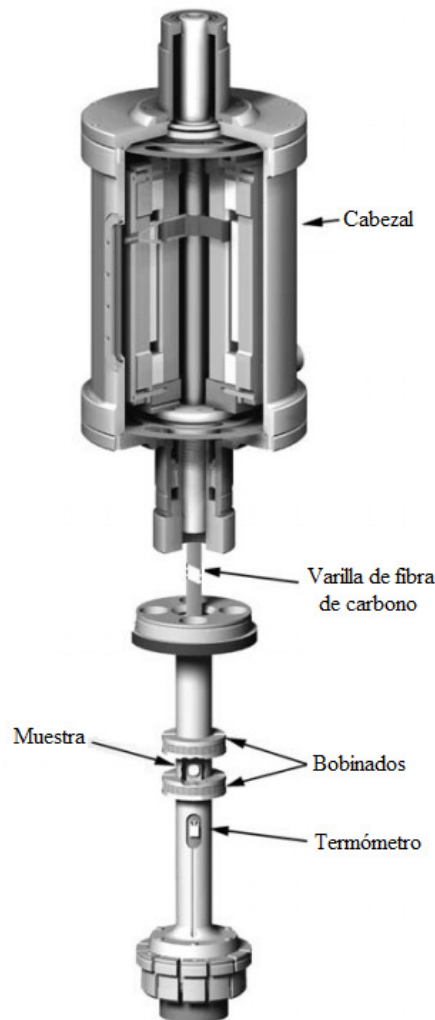


Figura 3.2: Esquema principal de funcionamiento para la opción VSM. La muestra es introducida dentro del cabezal por medio de una varilla de carbono que sostiene el portamuestras, el motor genera el movimiento oscilatorio bajo la acción de un campo magnético generado por un electroimán. Sobre las bobinas se produce una variación de flujo magnético la cual es proporcional al momento magnético de la muestra.

En este caso, C es una constante de acoplamiento, m es el momento magnético DC de la muestra, A es la amplitud de oscilación, y f la frecuencia de oscilación. La adquisición de mediciones de momentos magnéticos implica medir el coeficiente de respuesta de tensión sinusoidal de la bobina de detección. La figura 3.3 muestra como se realiza esto en la opción VSM.

La muestra se une al extremo de una varilla por medio de un portamuestras que es

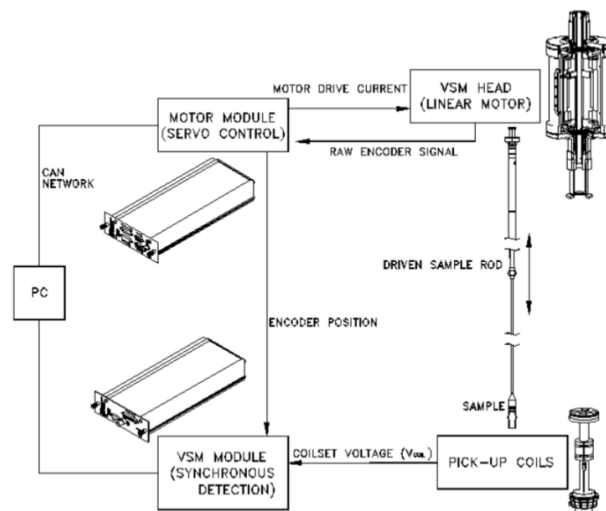


Figura 3.3: Principio de operación del VSM

accionado sinusoidalmente. El centro de oscilación está situado en el centro vertical de una bobina receptora de gradiómetro. La posición y la amplitud de la oscilación se controlan desde el módulo del motor VSM usando una lectura óptica de la señal del codificador lineal del transporte de motor lineal VSM.

El voltaje inducido en la bobina es amplificado y detectado por un Lockin en el módulo de detección del VSM.

El módulo de detección VSM utiliza la señal del "encoder" de posición como referencia para la detección simultánea. Esta señal se obtiene del módulo del motor VSM, que interpreta las señales "encoder" sin procesar del motor de transporte lineal VSM. El módulo de detección VSM detecta las señales en fase y en cuadratura de fase del "encoder" y del voltaje amplificado de la bobina de captación. Estas señales se promedian y se envían a través del bus CAN a la aplicación VSM que se ejecuta en la PC.

3.1.2 Transporte Eléctrico ETO

La Opción de Transporte Eléctrico (ETO) permite medir Resistencia AC, Magnetoresistencia, Efecto Hall, curvas I-V y Resistencia diferencial (dV/dI vs. I).

Permite realizar distintas clases de medidas de transporte en una amplia gama de valores de resistencia y tipos de muestras. Cuenta con dos canales de medición separados cada uno con su propia electrónica destinada a la medición simultánea de resistencia continua en dos muestras diferentes (man, 2011a).

Cada canal contiene una fuente de corriente de precisión y preamplificadores de tensión acoplados a un Procesador de Señal Digital (PSD). Las mediciones se suelen realizar aplicando una corriente de desplazamiento sinusoidal AC y midiendo la respuesta en voltaje AC. Sin embargo, hay disponible un modo especial de medición de 2 puntas de alta resistencia, donde se aplica una tensión AC y se mide la respuesta de corriente AC con un amplificador.

El PSD se utiliza para filtrar la respuesta AC e identificar la porción correspondiente a la misma frecuencia y fase que la señal de desplazamiento. Todas las demás componentes de la señal se filtran, eliminando el ruido dependiente de la frecuencia, offsets DC y drift instrumental. El PSD también puede calcular componentes armónicos de la señal medida.

La fuente de corriente tiene una precisión de 1 nA y una corriente máxima de 100 mA. Es capaz de suministrar tanto corriente continua como corriente alterna con frecuencias de 0,1 Hz a 200 Hz. Los preamplificadores consisten en un amplificador de alta ganancia, un amplificador de ganancia programable y un amplificador de alta impedancia (corriente). Estos tres preamplificadores, junto con la fuente de corriente, dan al ETO un nivel de ruido de 10 nΩ y permiten la medición de resistencias de hasta 5 GΩ.

El software ETO está integrado en la aplicación de software MultiVu utilizada para controlar y monitorear el hardware del sistema.

Resistencia

En la opción ETO es posible realizar mediciones de resistencia a cuatro y a dos terminales. En la geometría clásica de cuatro terminales (modo de 4 puntas), dos conductores pasan una corriente a través de la muestra y dos conductores separados miden la caída de potencial a través de una sección de la misma. Lo ideal es que los cables de tensión arrastren muy poca o ninguna corriente. La corriente a través de la muestra y la caída de potencial a través de ella pueden ser conocidas con un alto grado de exactitud. La ley de Ohm puede entonces ser usada para calcular la resistencia de la muestra para la región entre los dos conductores de voltaje. Esta geometría elimina los efectos de la resistencia de contacto de los cables de medición. La resistencia a partir de la Ley de Ohm:

$$R = \frac{V}{I}$$

Donde I es la corriente a través de la muestra y V es la caída de potencial medida. En esta opción no es posible medir la resistividad de material, pero puede realizarse

de manera indirecta a partir de:

$$\rho = \frac{RA}{l}$$

En este caso R es la resistencia informada, l es la distancia de separación entre los cables de voltaje y A es el área transversal que atraviesa la corriente. Es importante configurar correctamente los cables para aprovechar al máximo la sensibilidad del instrumento. Los conductores de corriente están situados típicamente en el borde de la muestra mientras que los conductores de voltaje se encuentran del lado interno (figura 3.4(a)). Cuando se pasa corriente a través de la muestra, se crea un campo eléctrico. Los hilos de tensión deben estar dispuestos de tal manera que midan una caída de potencial a través de una región en la que las líneas de campo eléctrico son relativamente paralelas. Esto se consigue colocando los cables de tensión en línea con los conductores de corriente o separando los cables de tensión por una distancia que es pequeña comparada con su distancia a los conductores de corriente. También es importante para una verdadera medición de cuatro terminales que los conductores de voltaje y corriente no entren en contacto con la muestra en el mismo punto. De lo contrario, la resistencia informada incluirá la resistencia de contacto de la muestra.

La geometría en la cual se ubican los cables mostrada en la figura 3.4 (a) funciona

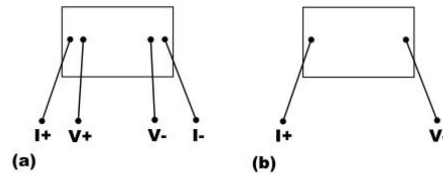


Figura 3.4: Típica ubicación de los cables en una muestra de película delgada rectangular para (a) cuatro puntas y (b) geometría de cables a dos puntas.

bien para muestras de películas delgadas con dimensiones bien definidas. Se pueden usar otras geometrías dependiendo de la naturaleza de la muestra. Por ejemplo, al medir una muestra en forma de barra, puede unir los conductores de corriente a almohadillas conductoras que entran en contacto con todo el extremo de la barra y luego hacer conductores de voltaje que contactan con la muestra en una línea paralela a esos extremos.

También es posible medir grandes resistencias usando una geometría de dos terminales (modo de 2 puntas). Este modo se utiliza típicamente para resistencias por encima de $10\text{ M}\Omega$.

En el modo a 2 puntas, el sistema aplica una tensión a través de la muestra y utiliza el amplificador de alta impedancia para medir la corriente que pasa a través de ella. La resistencia se calcula de nuevo usando la ley de Ohms. En la figura 3.4 (b) puede observarse una muestra en la configuración de dos terminales. Para obtener los mejores resultados, la muestra debe ser rectangular o en forma de barra con los conductores muy separados, dando lugar a una región de medición bien definida donde la densidad de líneas de campo eléctrico es uniforme. Por lo general, se puede ignorar la resistencia del cable y la de contacto, siempre y cuando sean mucho menores que la resistencia de la muestra.

Se pueden observar en la figura 3.5 como debe ser la configuración de montaje de la muestra para la medición de resistencia por medio de 2 puntas o de 4 puntas. En cualquier caso, pueden realizarse dos mediciones en simultanea por un método o por otro. Por ultimo, en la figura 3.6 se muestra un esquema de la vista superior e

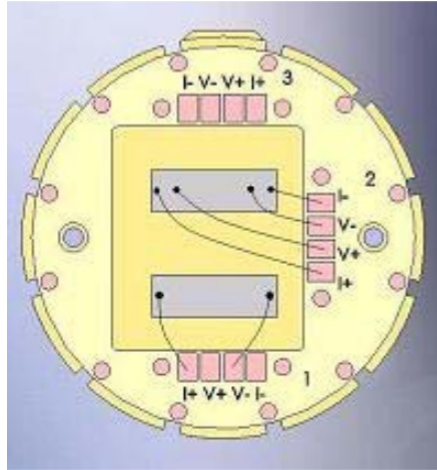


Figura 3.5: Ejemplo de conexión de muestras: En el canal 1 la conexión es por medio de 2 terminales mientras que en el canal 2 está hecha por medio de 4 terminales.

inferior del disco sobre el cual se colocan las muestras y sus respectivas conexiones.

3.1.3 Capacidad calorífica HC

La opción de Capacidad Calorífica del Versalab Quantum Design mide capacidad calorífica a presión constante:

$$C_P = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P$$

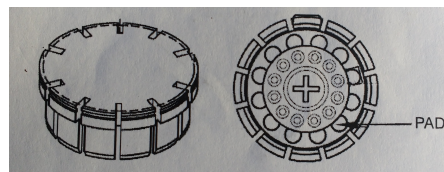


Figura 3.6: Vista superior (izquierda) e inferior (derecha) del disco (puck) sobre el cual se colocan las muestras.

De manera similar a otras técnicas para medir la capacidad calorífica, la opción HC controla el calor entregado y recibido sobre una muestra mientras se monitorea el cambio de temperatura resultante. Durante una medición, se aplica una cantidad conocida de calor a potencia constante durante un tiempo fijo, luego del cual sigue un período de enfriamiento de la misma duración. (man, 2004)

Un calentador y un termómetro están unidos al lado inferior de la plataforma de la muestra. (Ver esquema en la Figura 3.7). La conexión eléctrica al calentador y al termómetro, esta proporcionada por pequeños cables que también proporcionan la conexión térmica y el soporte estructural para la plataforma.

La muestra se monta en la plataforma utilizando una fina capa de grasa, que proporciona el contacto térmico necesario a la misma.

En la opción de alto vacío se proporciona un vacío suficiente para que la conduc-

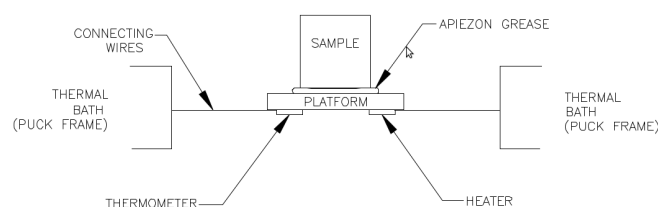


Figura 3.7: Conexión térmica entre la muestra y la plataforma en la Opción de Capacidad Calorífica.

tividad térmica entre la plataforma de la muestra y el baño térmico (puck) esté totalmente dominada por la conductividad de los alambres. Esto proporciona un enlace de calor reproducible al baño con una constante de tiempo correspondiente suficientemente grande para permitir que tanto la plataforma como la muestra alcancen un equilibrio térmico suficiente durante la medición.

Soporte físico del calorímetro

El calorímetro consiste en un montaje de discos (ver figura 3.8), el disco en el que se ubica la muestra posee un corte de sección rectangular. Contiene una plataforma resistiva calentadora y dos termómetros. Uno para la plataforma y otro para el disco. La plataforma calentadora y un termómetro de plataforma están unidos a la parte inferior del chip del calorímetro que funciona como base para la muestra. El otro termómetro se halla oculto dentro del disco. El termómetro de la plataforma mide la temperatura de la base en la que se halla la muestra y por lo tanto la temperatura de esta. El termómetro del disco mide la temperatura del disco, que sirve como el baño térmico del calorímetro.

Ocho cables delicados y térmicamente conductores sostienen estructuralmente y

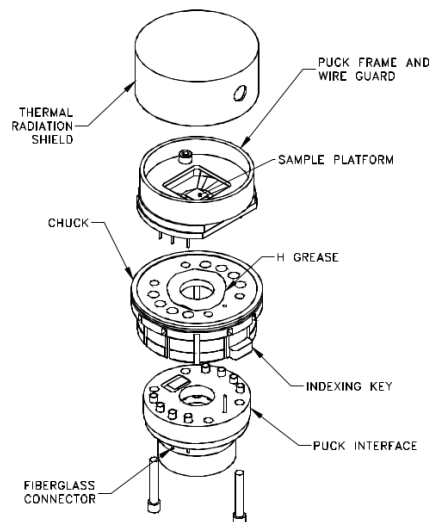


Figura 3.8: Vista expandida del Puck Calorímetro. En la parte superior se observa la tapa del calorímetro, luego el disco en el que se encuentra la base para la muestra junto con los termómetros. A continuación se halla el mandril que funciona de contacto entre la cámara del Versalab y el calorímetro.

suspenden la plataforma de la muestra en el centro del marco del disco. Los cuatro cables de cada lado de la plataforma forman la conexión eléctrica al calentador y el termómetro de la plataforma y también sirven como conexión térmica entre la plataforma y el marco del disco. El mandril, que está por debajo del marco del disco y por encima del conector de fibra de vidrio, produce el contacto térmico con la base de la cámara de muestras.

El marco del disco contiene los cables térmicamente conductores y la plataforma de la muestra. Dos tornillos en la parte superior del marco y dos en la parte inferior lo mantienen unido al cuerpo del disco.

En la parte superior del disco, se encuentra un escudo de radiación térmica que se adapta para mantener cerrado el sistema. Durante una medición, el escudo protege la plataforma y la muestra del calentamiento no deseado que es irradiado por superficies más calientes en la cámara de muestras del Versalab, de manera de obtener una lectura más precisa de la temperatura de la muestra.

El escudo de radiación térmica es también una tapa protectora que cubre los cables térmicamente conductores y la plataforma.

El equipo posee un software de Capacidad Calorífica que se activa desde el MultiVu seleccionando dicha opción. La aplicación maneja todos los aspectos, desde el control de los calentadores y termómetros hasta la conversión final a números de capacidad calorífica.

Modelos térmicos para la medición de calor específico

Para la conversión de los datos crudos en números de capacidad calorífica es fundamental el modelo matemático usado para describir la temperatura de la plataforma de la muestra como función del tiempo.

Modelo Simple: Este modelo es el mas básico para el análisis de las mediciones de datos crudos. Asume que la muestra y la plataforma tienen buen contacto térmico entre si y, que la temperatura durante las mediciones es la misma para ambas.

En el modelo simple, la temperatura de la plataforma como función del tiempo responde a la siguiente ecuación:

$$C_{total} \frac{dT}{dt} = -K_w(T - T_b) + P(t)$$

donde C_{total} es la capacidad calorífica total de la muestra y la plataforma, K_w es la conductividad térmica de los cables conectores, T_b es la temperatura del baño térmico (todo el puck), y $P(t)$ es la potencia aplicada por el calentador.

La potencia del calentador es P_0 durante el intervalo de calentamiento y es igual a cero durante el intervalo de enfriamiento. La solución de esta ecuación esta dada por una función exponencial cuya constante característica de tiempo τ es igual a

$$\frac{C_{total}}{K}.$$

El software usa este modelo para medir la addenda (capacidad de calor de la plataforma sola) y la mayoría de las muestras. Sin embargo, cuando el contacto térmico entre la muestra y la plataforma es pobre, la aplicación usa un modelo de *dos - tau*² para medir la capacidad calorífica.

Modelo de dos tau: Cuando el contacto térmico entre la muestra y la plataforma es pobre se produce una diferencia de temperaturas entre ambas, en este caso el software utiliza el modelo de dos tau. En este modelo se simula el efecto de transferencia de calor entre la muestra y la plataforma, y entre la plataforma y el disco. La expresión utilizada es la siguiente:

$$C_{plataforma} \frac{dT_p}{dt} = P(t) - K_w(T_p(t) - T_b) + K_g(T_s(t) - T_p(t))$$

$$C_{muestra} \frac{dT_m}{dt} = -K_g(T_s(t) - T_p(t))$$

donde $C_{plataforma}$ es la capacidad calorífica de la plataforma de la muestra, $C_{muestra}$ la de la muestra, y K_g es la conductividad térmica entre las dos debida a la grasa. La temperatura de la plataforma y de la muestra viene dada por $T_p(t)$ y $T_s(t)$ respectivamente.

Ajuste de datos: El sistema compara las medidas con las soluciones del modelo simple por medio de un algoritmo de ajuste de cuadrados mínimos no lineal. El valor que tiene menor desviación es el que determina la capacidad calorífica. La sensibilidad de la desviación (chi cuadrado) a pequeñas variaciones en el parámetro de ajuste es usada para estimar el error de la capacidad de calor.

A menos que solo se realice una medición de la addenda, el sistema también realiza un ajuste por medio del modelo de dos-tau. El valor de capacidad calorífica es dado por este camino únicamente, si el ajuste tiene una desviación menor que el primer caso.

Bajo algunas circunstancias, el ajuste por medio del modelo de dos-tau no converge, en ese caso el ajuste se realiza nuevamente por medio del modelo simple.

Esta falta de convergencia puede ocurrir cuando la muestra tiene un buen acople a la plataforma, en cuyo caso el modelo simple es correcto.

También pueden presentarse dificultades de adaptación en otros casos en que la

²Two-Tau Model™ es una marca registrada de Quantum Design

muestra está mal adherida y la capacidad calorífica de la muestra no es grande en comparación con la de la plataforma.

3.2 Síntesis de materiales

La síntesis de las muestras que serán analizadas en los próximos capítulos se realizaron en el Laboratorio de química del Departamento de Materia Condensada del Centro Atómico Constituyentes, bajo la supervisión de la Dra. Gabriela Leyva. Las manganitas de $\text{La}_{\frac{5}{8}-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{\frac{3}{8}}\text{MnO}_3$ fueron facilitadas por M. Quintero. Un detalle de su fabricación, análisis estructural y morfológico puede verse en su tesis doctoral (Quintero, 2007).

Por otro lado, la síntesis de la manganita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ fue realizada por mi a partir de una reacción Sol-Gel. La técnica utilizada se conoce como Liquid-Mix. Las muestras fueron caracterizadas estructuralmente por medio de Difracción de rayos X.

3.2.1 Reacciones Sol-Gel

Un sol es una suspensión coloidal estable de partículas en un líquido, mientras que un gel es una red porosa tridimensional formada por interconexión de partículas sólidas en un medio líquido. (Brinker y Scherer, 1990)

El proceso sol-gel puede definirse como una ruta coloidal que permite obtener un cerámico con una etapa intermedia que incluye los estados sol y/o gel. Este tipo de síntesis se realiza a temperaturas moderadas y en solventes acuosos u orgánicos. Estas condiciones de síntesis "suaves" hacen que sea posible:

- Obtener fases amorfas o cristalinas metaestables,
- incorporar moléculas orgánicas o biológicas al material final,
- procesar materiales de distintas maneras, como puede verse en la figura 3.9.

Así es que, mediante esta técnica pueden obtenerse óxidos y otros compuestos procesados como films, polvos, fibras, etc.

3.2.2 Síntesis de las manganitas estudiadas

Con el objetivo de obtener un material FM y estudiar el EMC se sintetizaron manganitas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ con concentraciones de estroncio $x = 0.12, 0.14$ y 0.16 .

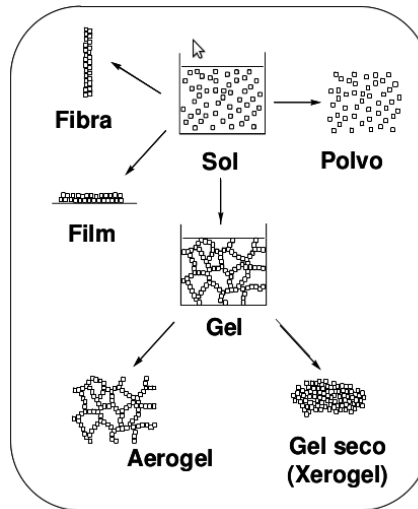


Figura 3.9: Posibles formas de procesar un material obtenido mediante la técnica sol-gel.

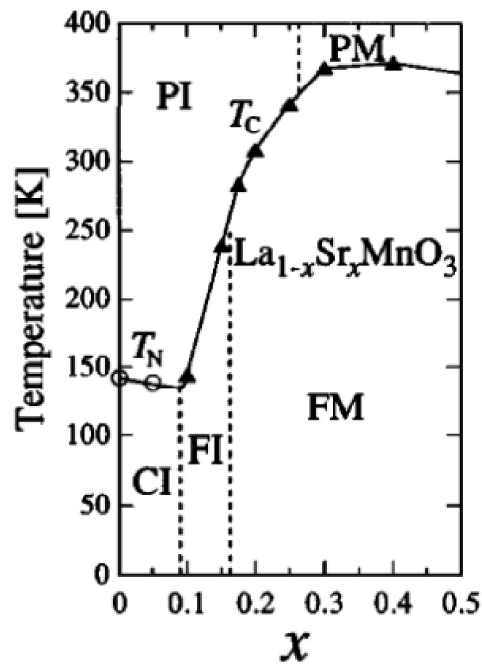


Figura 3.10: Diagrama de fases magnéticas derivado del estudio de muestras policristalinas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Las distintas fases que aparecen corresponden a las siguientes siglas: paramagnético y aislante (PI), paramagnético y metálico (PM), canted y aislante (CI), ferromagnético y aislante (FI) y ferromagnético y metálico (FM). Estos diagramas de fases han sido adaptados de la referencia (Urushibara et al., 1985)

Según el diagrama de fases que se muestra en la figura 3.10, obtenido de la referencia (Urushibara et al., 1985), estos dopajes corresponden a una zona en la cual la temperatura de transición varía abruptamente con el porcentaje de estroncio, habiendo una diferencia de alrededor de $100K$ entre la concentración de mayor y menor valor elegidas.

Para cada concentración de Sr se realizaron 3 “batches” con una concentración $2 \cdot 10^{-2}M$. Los reactivos utilizados fueron Óxido de Lantano (La_2O_3), Carbonato de Estroncio ($SrCO_3$) y Acetato de Manganeso tetrahidratado ($C_4H_6MnO_4 \cdot 4H_2O$). Los dos primeros no son solubles en agua, por lo tanto se utilizó una solución acuosa de pH ácido. El óxido, el carbonato y el acetato fueron disueltos en un vaso de precipitado sobre un calentador magnético. Luego se agregó ácido cítrico, el cual al disolverse, se une a los cationes que forman la solución de manera que no se vuelven a formar los compuestos originales. Para finalizar, se agregó Etilenglicol como polimerizante de los citratos. El alcohol produce uniones con los citratos, formando cadenas ramificadas.

La solución se dejó un tiempo sobre el calentador hasta que se formó un gel (figura 3.11). Este fue introducido en un horno a $100^\circ C$ por 24 horas para evaporar el agua. Al extraerlo del horno, nos encontramos con un sólido amorfo de color marrón como se ve en la figura 3.12, además del material de interés se hallan componentes orgánicos. El sólido fue molido con un mortero y la componente orgánica eliminada realizando un segundo tratamiento térmico a $500^\circ C$ por 5 horas. La descomposición se produce durante la rampa de ascenso de temperatura con una pendiente de $47.5^\circ C/h$.

Al material resultante se le realizó un tercer tratamiento térmico a $1000^\circ C$ durante 10 horas para que se forme la estructura cristalina. Luego de este último proceso de cocción el material fue molido con un mortero (figura 3.13) obteniéndose un polvo.

Finalmente, utilizando el material sintetizado cuya concentración era $x = 0.12$ se realizaron dos pastillas. Las mismas se obtuvieron comprimiendo una cantidad de polvo dentro de un pastillero.

Para que la pastilla no se destruya al ser manipulada, se realizó un sinterizado, el cual consiste en calentar la muestra para que los granos que la forman se unan entre sí, formando granos más grandes. El proceso se realizó en un horno por dos horas a $1100^\circ C$.

De esta manera se obtuvo una pastilla de $18.1mm \pm 0.1mm$ de diámetro, con un espesor de $3.9mm \pm 0.1mm$ y una masa de $4.7386g \pm 0.0001$. Y una pastilla más



Figura 3.11: Proceso de mezclado del material.



Figura 3.12: Material luego de 24 hs de secado en horno

pequeña de $1.1mm \pm 0.1mm$ de diámetro con una masa de $0.2835g \pm 0.0001g$.



Figura 3.13: Proceso de molienda del material.

3.2.3 Caracterización estructural

La difracción de rayos X es una técnica ampliamente difundida que se emplea en la caracterización estructural de sistemas, tanto monocristalinos como policristalinos. Al incidir con radiación de rayos X de longitud de onda λ y dirección de incidencia bien definidas, sobre los átomos de una red cristalina, se observan picos de radiación dispersada en ciertas direcciones del espacio, la intensidad y posiciones dependen de la estructura de la red que se analiza.

El modelo que se usa para explicar este fenómeno consiste en describir al cristal formado por planos de iones (mnp), separados una distancia d entre sí, que reflejan especularmente la radiación incidente (Ashcroft y Mermin, 1976). De esta manera se explica la ubicación de los máximos en la intensidad difractada, puede verse un esquema la figura 3.14.

Las posiciones atómicas se simbolizan por círculos negros, la longitud de onda del haz incidente (λ) y el ángulo (θ) formado entre la dirección de incidencia y la superficie de los planos (mnp)

La diferencia de camino entre un haz reflejado en un plano y otro reflejado en el plano siguiente es $2d \sin \theta$, donde θ es el ángulo de incidencia. Este ángulo es la mitad del ángulo de deflexión del haz incidente.

Para que los rayos interfieran en forma constructiva, la diferencia de camino debe ser igual a un número entero de longitudes de onda, lo cual conduce a la ley de

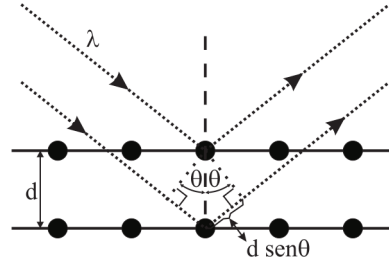


Figura 3.14: Esquema de una reflexión de Bragg para una familia particular de planos separados una distancia d . La diferencia de camino óptico entre los haces reflejados en planos contiguos es $2d \sin \theta$.

Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

De esta manera es posible, barriendo el ángulo θ , obtener información sobre la estructura del material estudiado.

Refinamiento Rietvelt

Cuando se tiene un diagrama de difracción en polvo no es posible determinar univocamente la estructura del sistema. Sin embargo, si se conoce aproximadamente la estructura, es posible realizar un ajuste de la misma. Esta es una técnica desarrollada por H. Rietveld en la década de 1960 para su uso en la caracterización de materiales cristalinos. Consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos-x utilizando el método de cuadrados mínimos, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales del material así como instrumentales. Los parámetros seleccionados van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico.

3.3 Crecimiento de películas por ablación laser

En la actualidad, las películas delgadas son ampliamente usadas en una gran variedad de sistemas de ingeniería, desde recubrimientos para conseguir aislar térmica-eléctricamente o proteger del desgaste a determinadas piezas, hasta dispositivos nano-electromecánicos. Sin embargo, no fue hasta hace algunas décadas,

que los avances tecnológicos permitieron producir láminas delgadas de alta calidad, aportando así no sólo nuevas áreas de interés tecnológico, sino que también dando paso a la comprensión de fenómenos físicos propios de estos sistemas de espesores reducidos.

En este sentido nos encaminamos al estudio del EMC en láminas delgadas. En los últimos tiempos, así como aumento el número de publicaciones en relación a materiales magnetocalóricos, también se ha vislumbrado un creciente interés del estudio del mismo en películas delgadas, cintas y nanopartículas (Kumar et al., 2013; Miller et al., 2014; Teichert et al., 2015).

3.3.1 Descripción del PLD

El depósito de películas delgadas se realizó por medio de la técnica de ablación láser o PLD por sus siglas en inglés (Pulsed Laser Deposition).

En la técnica de ablación láser, un haz láser pulsado de alta potencia se enfoca dentro de una cámara de vacío para impactar sobre un blanco. El impacto produce la evaporación del material en la superficie formándose un plasma del material ionizado. El plasma forma una pluma que se dirige hacia el sustrato sobre el cual se va a ir formando la película. Este proceso puede ocurrir en ultra alto vacío o en presencia de un gas de fondo, tal como oxígeno que se usa comúnmente cuando se depositan óxidos para oxigenar completamente las películas que crecen.

El sistema utilizado para realizar el depósito pertenece al grupo de Materia Condensada del CAC-CNEA. Es un equipo comercial NBM PLD. En la figura 3.15 se muestra una fotografía del mismo.

La idea conceptual del PLD es bastante sencilla, tal como puede ver en la figura



Figura 3.15: Fotografía del equipo MBM PLD, ubicado en el Centro Atómico Constituyentes.

3.16. La configuración experimental consiste en un soporte para el blanco y un

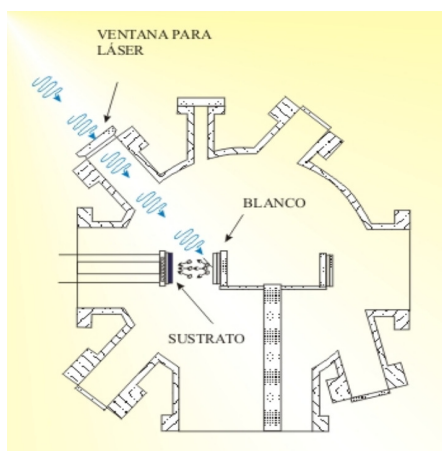


Figura 3.16: Esquema de un sistema ablación láser.

porta sustrato (generalmente una superficie calefactora). Sobre la superficie del porta sustrato se adhiere con pintura de plata el material en el cual se realizará el depósito.

Los parámetros a tener en cuenta durante el depósito son la fluencia del láser, su longitud de onda, la presión de gas durante el proceso, la temperatura del sustrato y la distancia entre el blanco y el sustrato.

3.3.2 Crecimiento de películas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Utilizando el blanco que se sintetizó en la sección 3.2, se realizó el depósito de películas delgadas. El crecimiento se produjo sobre un sustrato de Si/SiO_2 , en el cual la capa de SiO_2 cumple una función aislante. El láser utilizado es de Nd:YAG, con una longitud de onda $\lambda = 266 \text{ nm}$, la duración del pulso fue de 5 ns y la energía por pulso de 100 mJ . La temperatura de deposición fue de 850°C a una presión de oxígeno de 0.17 mbar y una potencia 1.2 W al comenzar. El tiempo de depósito fue de 8 min . Al finalizar se registró una presión de oxígeno de 0.11 mb con una potencia de 0.98 W . El film se dejó enfriar a una presión de 12.9 mbar sin realizarse un recocido.

En la figura 3.17) se muestra una imagen del blanco que se utilizó montado sobre el soporte del PLD.



Figura 3.17: Pastilla de $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$ montada en el portablanco para realizar el crecimiento de films.

4

Metodos de observacion del Efecto Magnetocalorico

El efecto magnetocalórico es intrínseco de los solidos magnéticos y es inducido por el acoplamiento entre la red magnética con el campo magnético, que altera la parte magnética de la entropía total debido al correspondiente cambio del campo.

Esto puede ser medido o calculado como el cambio en la temperatura adiabática $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$, o como el cambio isotérmico de entropía magnética $\Delta S_M(T, \Delta H)$

Los métodos de medición de Efecto Magnetocalórico (EMC) pueden ser divididos en dos grupos principales: técnicas directas o indirectas. En los métodos directos el material es sometido a la acción de un campo magnético variable y, por alguna técnica termométrica, se mide la variación de la temperatura de la muestra.

Los métodos indirectos pueden ser a través de técnicas de calorimetría, a partir del calor específico $C_{P,H}(T, H)$ de la muestra es posible obtener el cambio de entropía magnética (ΔS_M) y luego la variación de temperatura.

O bien, puede obtenerse el ΔS_M por técnicas magnetométricas a partir de obtener datos experimentales de $M(T, H)$

En este capítulo discutiremos aspectos relacionados con las diferentes técnicas utilizadas en este trabajo para caracterizar el efecto magnetocalórico.

4.1 Física y modelo del Efecto Magnetocalórico

En esta sección describiremos la física que rodea al efecto magnetocalórico. Introduciremos al lector en los términos y conceptos necesarios para entenderlo y

mostraremos el modelo y las aproximaciones que suelen ser usadas para la descripción del mismo.

Esta teoría será necesaria para luego poder entender como será observado el EMC.

4.1.1 Termodinamica del Efecto Magnetocalórico

Para describir el efecto magnetotérmico en materiales magnéticos se suelen utilizar las funciones termodinámicas: energía interna U , energía libre F y la energía libre de Gibbs G . (Tishin y I., 2003)

La energía interna del sistema puede ser representada como una función de la entropía S , el volumen V y el campo magnético H ó el momento magnético M :

$$U = U(S, V, H) \quad (4.1)$$

$$U = U(S, V, M) \quad (4.2)$$

En cualquier caso, el diferencial de energía interna viene dado, respectivamente, por:

$$dU = TdS - pdV - MdH \quad (4.3)$$

$$dU = TdS - pdV - HdM \quad (4.4)$$

donde p es la presión y T la temperatura absoluta.

El campo magnético H , habitualmente es usado como parámetro externo en la energía F y en la energía libre de Gibbs G .

La energía F , es una función de T , V y H , es usada en sistemas cuyo volumen es constante, se la define a ella y su diferencial como:

$$F = U - TS \quad (4.5)$$

$$dF = -SdT - pdV - MdH \quad (4.6)$$

La energía libre de Gibbs G , es una función de T , p y H , es usada en sistemas que se hallan bajo condiciones de presión constante, su expresión y diferencial total pueden escribirse:

$$G = U - TS + pV - MH \quad (4.7)$$

$$dG = -Vdp - SdT - MdH \quad (4.8)$$

En la energía libre F , los parámetros internos S , p y M , son variables conjugadas de los parámetros externos T , V y H , pueden ser determinados de la siguientes

ecuaciones de estado:

$$S(T, H, V) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{H,V} \quad (4.9)$$

$$M(T, H, V) = - \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right)_{V,T} \quad (4.10)$$

$$p(T, V, H) = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{H,T} \quad (4.11)$$

De manera análoga se realiza para la energía libre de Gibbs.

$$S(T, H, p) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H,p} \quad (4.12)$$

$$M(T, H, p) = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T,p} \quad (4.13)$$

$$V(T, H, p) = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,M} \quad (4.14)$$

Además, si en la energía libre de Gibbs M es elegido como variable externa

$$H = \left(\frac{\partial G}{\partial M} \right)_{T,p} \quad (4.15)$$

De las ecuaciones anteriores es posible obtener las llamadas "Relaciones de Maxwell", a partir de las ecuaciones 4.12 y 4.13, de la ecuación 4.12 y 4.14, y de la ecuación 4.12 y 4.15.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} \quad (4.16)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,H} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{H,p} \quad (4.17)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_{T,p} = - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{M,p} \quad (4.18)$$

Por otro lado, a partir de la definición de calor específico a x constante $C_x = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_x$. Y usando la segunda ley de la termodinámica $dS = \frac{\delta Q}{T}$, podemos escribir:

$$C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x \quad (4.19)$$

El coeficiente de expansión térmica se define como:

$$\alpha_T(T, H, p) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{H,p} \quad (4.20)$$

O utilizando la ecuación 4.17

$$\alpha_T(T, H, p) = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T, H} \quad (4.21)$$

Entonces el diferencial de entropía total del sistema magnético puede ser expresado como función de T , H y p como:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H, p} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T, p} dH + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T, H} dp \quad (4.22)$$

Usando las ecuaciones 4.16, 4.19, 4.21 y 4.22 para un proceso adiabático $dS = 0$, obtenemos la siguiente ecuación:

$$\frac{C_{H, p}}{T} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H, p} dH - \alpha_T V dp = 0 \quad (4.23)$$

Donde $C_{H, p}$ es el calor específico a campo y presión constante.

Los experimentos magnetocalóricos suelen realizarse bajo condiciones adiabáticas y presión constante ($dP = 0$), entonces la variación infinitesimal para un proceso reversible, adiabático e isobárico se puede obtener a partir de la ecuación 4.23 como:

$$dT_{ad} = -\frac{T}{C_{H, p}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H, p} dH \quad (4.24)$$

De aquí, la variación de temperatura adiabática es directamente proporcional a la temperatura absoluta, a la derivada de la magnetización respecto de la temperatura a campo constante e inversamente proporcional al calor específico.

Al trabajar con sólidos es conveniente utilizar la entalpía para describirlo. Siendo E una función de T , p y H .

$$E = U + pV - MH$$

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{p, H} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_{T, H} dp + \left(\frac{\partial E}{\partial H} \right)_{p, T} dH \quad (4.25)$$

Partiendo de la primera ley de la termodinámica, en función de la entalpía E .

$$dQ = dE + Vdp - MdH \quad (4.26)$$

Con la ecuación 4.25 y 4.26 durante un proceso isobárico:

$$dQ = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial H} \right)_{p, T} + M \right] dH + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{p, H} dT \quad (4.27)$$

En este caso, si consideramos el proceso adiabático obtenemos el dT adiabático como:

$$dT_{ad} = -\frac{1}{C_{p,H}} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial H} \right)_{p,T} + M \right] dH \quad (4.28)$$

El termino que se halla entre corchetes en la ultima expresión, puede demostrarse que es igual a la ecuación (4.16) de minimizar la función de energía libre de Gibbs e igualarlas en la transición de fases (Tishin y I., 2003).

4.1.2 Entropía y Efecto Magnetocalórico

En un sistema magnético la entropía puede cambiar por variaciones del campo magnético, por la temperatura y otros parámetros termodinámicos. La entropía magnética y su variación están estrechamente relacionadas con el EMC y con la contribución magnética al calor específico.

La entropía para un sistema magnético se puede escribir como

$$S(H, T) = S_M(H, T) + S_r(T) + S_e(T) \quad (4.29)$$

Donde S_M es la entropía magnética, S_r es la entropía de la red y S_e es la contribución electrónica a la entropía total.

El diferencial de entropía total:

$$dS(H, T) = \left(\frac{\partial S_r(T)}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial S_e(T)}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial S_M(T)}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial S_M(T)}{\partial H} \right)_T dH \quad (4.30)$$

Combinando esta ecuación y la 4.19, llegamos al diferencial de entropía total del sistema

$$dS(H, T) = \frac{C_r(T)}{T} dT + \frac{C_e(T)}{T} dT + \frac{C'_H(H, T)}{T} dT + \left(\frac{\partial S_M(T)}{\partial H} \right)_T dH \quad (4.31)$$

En donde se ha definido el calor específico magnético

$$C'_H = T \left(\frac{\partial S_M(H, T)}{\partial T} \right)_H \quad (4.32)$$

El subíndice H indica que el calor específico esta calculado bajo un campo magnético constante.

Los ultimos dos terminos de la ecuación 4.31 representan el diferencial total de

entropía magnética S_M , el cual utilizando la relación de maxwell dada por la ecuación 4.16 se puede escribir como:

$$dS_M(H, T) = \frac{C'_H(H, T)}{T} dT + \left(\frac{\partial M(H, T)}{\partial T} \right)_T dH \quad (4.33)$$

El dS_M tiene dos contribuciones, una debida al cambio de temperatura (corresponde a la parte de H constante) y otra debida al cambio del campo magnético (isoterma). Distinguiremos ambas contribuciones como dS_{MH} y dS_{MT} (Tishin y I., 2003).

Finalmente, el cambio finito de entropía magnética cuando T cambia un ΔT o H un ΔH puede calcularse de

$$\begin{aligned} \Delta S_{Mtot} &= S_M(H + \Delta H, T + \Delta T) - S_M(H, T) \\ &= \int_H^{H+\Delta H} \left(\frac{\partial M(H, T+\Delta T)}{\partial T} \right)_H dH + \int_T^{T+\Delta T} \frac{C'_H(H, T)}{T} dT \end{aligned} \quad (4.34)$$

4.1.3 Proceso no adiabático

Un problema que se presenta en la termodinámica al considerar procesos adiabáticos es que, en la realidad es imposible poder obtener uno. Se tratara de lograr un sistema en el cual el intercambio de calor entre la muestra y el resto de los elementos sea lo menor posible, pero no podrá ser despreciado. Por lo tanto, habrá que tenerlo en cuenta dentro del modelo a considerar.

En la figura 4.1 se muestra un esquema del sistema que será utilizado para realizar las mediciones y sus respectivos acoplamientos térmicos:

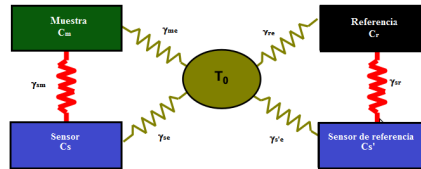


Figura 4.1: Esquema del dispositivo utilizado para realizar las mediciones. La muestra, el sensor y el puck, se hallan acoplados térmicamente como se ve en la figura.

La muestra se halla acoplada térmicamente tanto al sensor, como al entorno (en nuestro caso la cámara del Versalab). Llamaremos T_m a la temperatura de la muestra, T_s a la del sensor y T_0 a la del entorno. En ese caso, el calor cedido por la muestra conforme pasa el tiempo

$$\frac{dQ_m}{dt} = \gamma_{me}(T_m - T_0) + \gamma_{sm}(T_m - T_s) = -\Delta\epsilon \frac{dH}{dt} - C_m \frac{dT_m}{dt} \quad (4.35)$$

en donde $\Delta\epsilon$ es tal que

$$\Delta\epsilon = \left(\frac{\partial E}{\partial H} \right)_{p,T} + M \quad (4.36)$$

De manera similar, el calor cedido por el sensor:

$$\frac{dQ_s}{dt} = \gamma_{se}(T_s - T_0) + \gamma_{sm}(T_s - T_m) = -C_s \frac{dT_s}{dt} \quad (4.37)$$

Aquí, C_m y C_s son los calores específicos de la muestra y el sensor respectivamente. Si la muestra y el sensor se ponen en contacto con un buen conductor térmico, podremos considerar que el coeficiente de acoplamiento entre ellos γ_{sm} es tal que la temperatura de ambos es la misma. De esta manera, conforman un sistema que se acopla al entorno por medio de una única constante de acoplamiento γ_e , es decir

$$\gamma_{me} \sim \gamma_{se} \equiv \gamma_e \quad (4.38)$$

Bajo estas aproximaciones, restando la ecuación 4.35 de la 4.37 obtenemos

$$(T_m - T_0) = -\frac{C_s + C_m}{2\gamma_e} \frac{dT_m}{dt} - \frac{\Delta E}{2\gamma_e} \frac{dH}{dt} \quad (4.39)$$

De la misma manera, existe un acoplamiento entre la muestra de referencia y el sensor en el que se halla adherida, la constante en este caso será llamada $\gamma_{s'r}$. Con las mismas aproximaciones que antes, diremos que la temperatura de ambos es la misma.

A su vez, se acoplan al entorno y, si consideramos el conjunto como un único sistema, se acoplan de la misma manera

$$\gamma_{re} \sim \gamma_{s'e} \quad (4.40)$$

En este caso, γ_{re} es la constante de acoplamiento entre el entorno y la referencia y $\gamma_{s'e}$ entre el sensor de la referencia y el entorno.

De manera análoga a la procedida anteriormente, teniendo en cuenta que la referencia no presenta EMC, es posible obtener la siguiente expresión para su temperatura T_r

$$(T_r - T_0) = -\frac{C_r}{2\gamma_{re}} \frac{dT_r}{dt} \quad (4.41)$$

Con C_r el calor específico del sistema referencia-sensor. Como se habrá notado, en ningún momento hemos tenido en cuenta el acoplamiento entre el sistema muestra-sensor y el sistema referencia-sensor, esto es porque lo hemos despreciado frente

al acoplamiento de cada sistema con el entorno. A este ultimo acoplamiento lo consideraremos igual para cada sistema tal que

$$\gamma_{re} \sim \gamma_e \quad (4.42)$$

Por último, si llamamos $\tilde{T} = T_m - T_r$ a partir de la ecuacion 4.39 y la 4.41, hallamos

$$\tilde{T} = -\frac{C_s + C_m}{2\gamma_e} \frac{d\tilde{T}}{dt} - \frac{\Delta E}{2\gamma_e} \frac{dH}{dt} + \frac{dT_r}{dt} \frac{\Delta C}{2\gamma_e} \quad (4.43)$$

Siendo $\Delta C = C_r - (C_s + C_m)$.

En la sección siguiente se explicará en que consiste el Análisis Térmico Diferencial, en este caso lo que se estará midiendo a partir de la temperatura de la muestra T_m y la de la referencia T_r será $\tilde{T}$, a la cual denominaremos ΔT .

ΔT sera siempre mucho menor que T_0 , motivo por el cual consideraremos que el calor especifico no varia debido a este efecto. Por ultimo, las curvas que obtendremos serán de ΔT vs T y ΔT vs H .

4.2 Análisis Térmico Diferencial

El efecto magnetocalorico puede ser medido directamente a partir de sensores de temperatura que estén en contacto con el material.

Una técnica que mide de manera directa es el Análisis Térmico Diferencial (ATD); el cual consiste, básicamente, en medir de manera simultanea la temperatura de la muestra de interés junto con otra muestra de referencia al aplicar un campo magnético variable. La referencia es un material no magnético y en el cual no se observa EMC, por lo tanto su temperatura se mantiene constante.

4.2.1 Optimización del sistema de medición

Las mediciones de EMC por medio de ATD fueron hechas utilizando la opción ETO (Capitulo 3 sección 3.1.2) del VersaLabTM. Para poder medir temperatura fue necesario diseñar y armar un portamuestras que se acople al Puck del versalab y, al cual pudiese colocarse dos sensores de temperatura de manera tal que pudiesen ser hechas dos mediciones en simultaneidad. Por otro lado, fue necesario mantener a la muestra dentro de la cámara del Versalab, asegurando su aislamiento térmico. El sistema de medición finalmente utilizado estaba compuesto de tres partes, por un lado el disco de cobre enchapado en oro (Puck, ya mencionado en el capitulo

3), el cual posee los conectores al Versalab. Luego el portamuestras diseñado, que es una pieza realizada íntegramente en Politetrafluoroetileno (PTFE o mas conocido por su marca comercial, Teflon®) para evitar el contacto térmico con el puck y las paredes del recinto de la cámara de muestras y por ultimo los sensores (termómetros) que se hallan dentro del portamuestras, los mismos poseen una pequeña plataforma de forma cuadrada a la cual se adhiere la muestra.

Diseño del portamuestras

El portamuestras es una de las partes fundamentales para realizar estas mediciones ya que posee en su interior los sensores de temperatura a los cuales van adosadas las muestras. Funciona de aislante térmico entre el puck y las muestras y debe garantizar un buen aislamiento del interior del recinto del Versalab.

El primer portamuestras utilizado consistía en una pieza redonda de teflon de 2mm de espesor, sobre el cual había adheridos 2 sensores Pt1000.

Sin embargo, luego de las primeras mediciones de la muestra *LPCMO*(0.2) se realizaron dos mejoras: por un lado, se diseño un nuevo portamuestras con “paredes” (con forma de tapa a rosca). Por otro lado, se cambiaron los sensores Pt1000 por sensores Cernox y se comenzó a utilizar una capa delgada de barniz conductor de calor para adherir la muestra al sensor (originalmente se hacia con grasa de vacio). El material utilizado para el nuevo portamuestras también fue teflon debido a que es un mal conductor del calor, no es magnético y resiste bajas temperaturas.

En la figura 4.2 se muestra una imagen del portamuestras original y el mejorado.

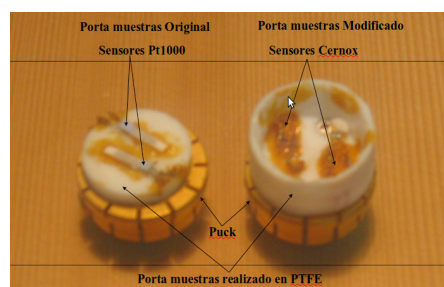


Figura 4.2: A la izquierda se puede observar el portamuestras original y a la derecha el mismo mejorado.

Sensores

Así como fue mejorado el portamuestras, los sensores también lo fueron. Como se dijo anteriormente, al comienzo se utilizaron sensores Pt1000.

Estos sensores varían linealmente su resistencia con la temperatura, por lo tanto, mientras haya un buen contacto térmico con la muestra, al calentarse la misma produce una variación de temperatura en el sensor que produce el cambio en la resistencia. Esta resistencia es la que mide el Versalab en la opción ETO. Estos sensores, tienen la desventaja de que presentan magnetorresistencia.

Luego se utilizaron termómetros Cernox LakeShore modelo CX-1080-SD. Una de las ventajas para su uso es que poseen mayor sensibilidad a los cambios de temperatura. Esto puede verse en la figura en la figura 4.3 en la cual hay un gráfico de temperatura vs resistencia para los sensores que se hallan en el portamuestras.

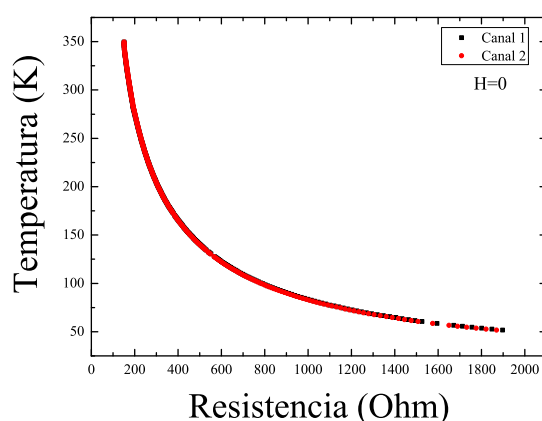


Figura 4.3: Curva de Temperatura en función de la Resistencia para ambos sensores Cernox. En cada canal se mide el valor de la resistencia.

Por otro lado, tiene una magnetorresistencia muy baja, lo cual lo hace ideal para realizar medidas de resistencia en presencia de campo magnético(Inc.). En este caso, al aumentar la temperatura del sensor su resistencia disminuye como se puede ver en la figura. La desventaja es que esta variación no es lineal.

Los sensores fueron colocados dentro de la pieza de teflón y por medio de una pequeña perforación se soldaron al puck con cables de manganina. Este material fue elegido debido a que presenta una baja conductividad térmica pero es muy buen conductor eléctrico con una resistencia que varía poco frente a cambios de temperatura.

La conexión de cada sensor Cernox fue realizada bajo el esquema de 4 terminales descrito en la sección 3.1.2. Un detalle a tener en cuenta es que cada sensor cuenta solamente con dos terminales, por lo tanto se debe medir la tensión e inyectar la corriente eléctrica por los mismos cables. En la figura 4.4 se puede ver el esquema de montaje de los sensores sobre el puck y las conexiones.

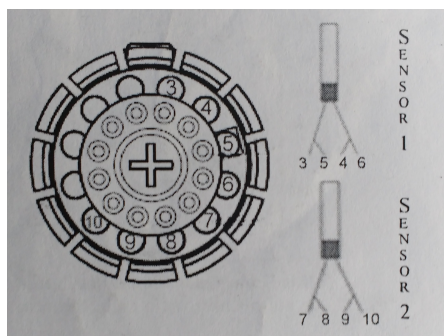


Figura 4.4: Esquema de conexión de los sensores al puck. Se utilizó la medición por medio de 4 terminales para medir la resistencia de cada sensor.

Calibración de los sensores

Como hemos dicho al comienzo del capítulo, para determinar el EMC por medio de ATD es necesario medir la temperatura de la muestra. Sin embargo, el equipo mide solamente resistencia y variaciones de esta.

Por este motivo fue necesario realizar una calibración de resistencia en función de la temperatura para los sensores. La misma se realizó, para cada resistencia de su canal correspondiente. Para la calibración se utilizaron las curvas vistas en la figura 4.3.

4.2.2 ΔT medido vs ΔT adiabático

El sistema de medición, en particular los sensores miden resistencia la cual, por medio de la calibración, es traducida a temperatura. Sin embargo, la temperatura medida en los experimentos no es la variación de temperatura adiabática de la muestra. Esto se debe al hecho de que existe un intercambio de calor entre la muestra, el portamuestras y los sensores. Teniendo en cuenta este acoplamiento, debió realizarse una corrección.

Si la muestra estuviese aislada, el calor debido al cambio de temperatura de la

muestra por EMC seria:

$$Q_{EMC} = C_m(T_{ad} - T_0) \quad (4.44)$$

En donde C_m corresponde al calor específico de la muestra a presión constante, T_{ad} es la temperatura final de la misma, si estuviese aislada y T_0 es la temperatura inicial (temperatura del baño térmico).

Si se tiene en cuenta, no solo la muestra, sino también el portamuestras, la temperatura final es distinta debido a que parte del calor es transferido al mismo:

$$Q_{EMC} = C_m(T_F - T_0) + C_p(T_F - T_0) \quad (4.45)$$

La cantidad de calor es la misma en cualquiera de las dos situaciones, por lo tanto, igualando ambos términos y despejando, se obtiene una relación entre el $\Delta T_{ad} = T_{ad} - T_0$ y el $\Delta T_{medido} = T_F - T_0$:

$$C_m(T_{ad} - T_0) = C_m(T_F - T_0) + C_p(T_F - T_0) \quad (4.46)$$

$$\Delta T_{ad} = \left(\frac{C_p + C_m}{C_m} \right) \Delta T_{medido} \quad (4.47)$$

Con esta corrección, es posible obtener el ΔT_{ad} a partir de las mediciones de ATD y de capacidad calorífica de la muestra. Sin embargo, es necesario conocer también la capacidad calorífica del portamuestras. Para obtener este último, en el caso del sistema formado por los sensores Pt1000, los valores se obtuvieron de la referencia (Habarnau et al., 2012). Mientras que para el portamuestras con los sensores Cernox se siguió el método sugerido por J. Shepherd para realizar medidas de calor específico en su trabajo "Analysis of the lumped τ_2 effect in relaxation calorimetry" (Shepherd, 1985). En el apéndice A.1 se puede ver el procedimiento seguido y los resultados obtenidos.

4.2.3 Efecto magnetocalórico observado por ATD

Para realizar los experimentos de ATD, la muestra y la referencia deben ser introducidas en el recinto del Versalab con una atmósfera y temperatura controlada (baño térmico). La temperatura del baño se mantiene constante y se genera vacío. En estas condiciones se aplica un campo magnético que oscila entre $-3T$ y $3T$. Simultáneamente comienza a medirse la temperatura de la muestra y de la referencia. El $\Delta T = T_f - T_0$ es la variación de temperatura que experimenta la muestra. T_f es la temperatura medida durante la aplicación del campo magnético y T_0 la

temperatura de la muestra cuando no hay campo aplicado.

La referencia utilizada es una muestra de alúmina que no es magnética por lo tanto no se observa variación de temperatura durante la aplicación del campo.

La utilización de la muestra de referencia es importante ya que las diferencias de variación de temperatura entre ella y la muestra en estudio, indican que el intercambio de calor esta asociado al EMC.

Durante las mediciones se mide la temperatura asociada al conjunto muestra-sensor-portamuestras, por lo tanto es necesario realizar las correcciones detalladas en la sección anterior.

En la figura 4.5 puede observarse como es una medición de ATD en tiempo real. La figura corresponde a una muestra de $LPCMO(0.2)$ (color rojo) y la referencia a una muestra de alúmina (color negro).

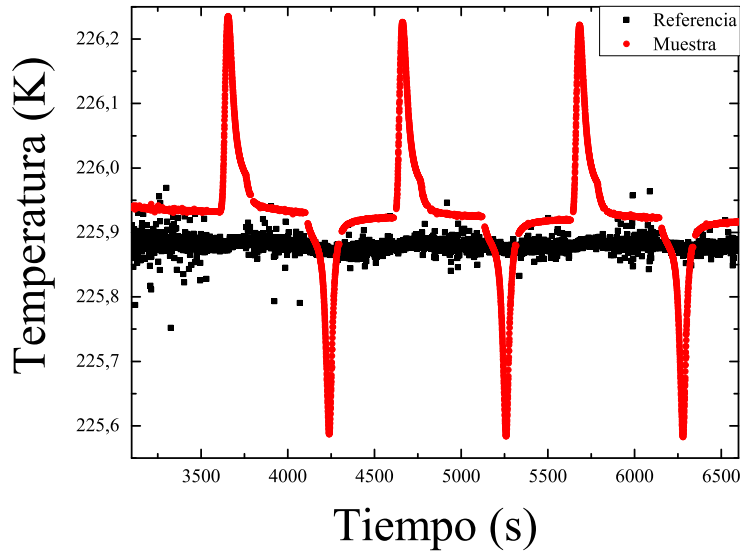


Figura 4.5: La figura corresponde a un medición de ATD en tiempo real para dos muestras que se hallan en un baño térmico de $T = 230K$. El color rojo corresponde a la muestra a la que se quiere medir EMC y el negro a la referencia de alúmina.

Al comenzar a aplicar el campo el magnético la muestra $LPCMO(0.2)$ aumenta su temperatura debido al EMC hasta que el campo logra saturarla completamente. Luego comienza a descender hasta volver al estado inicial, este descenso se produce porque la diferencia de temperatura con el portamuestras genera un intercambio

de calor.

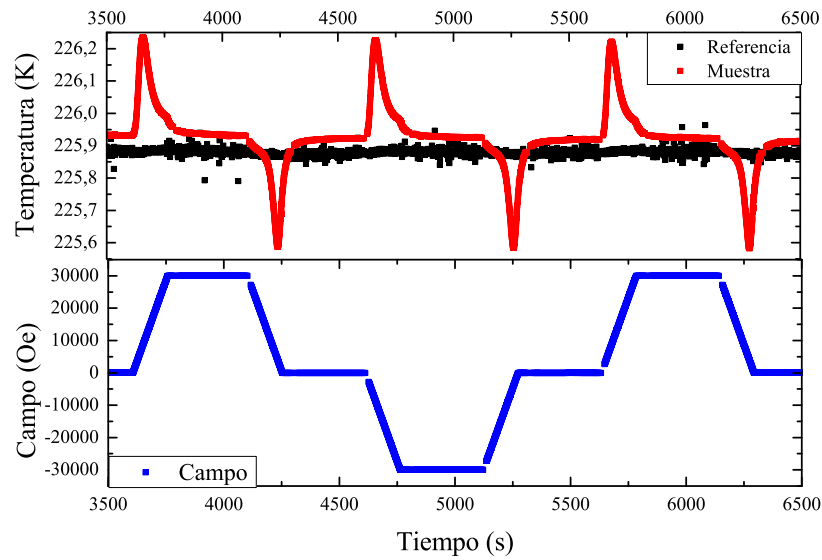


Figura 4.6: Variación de la temperatura en función del tiempo y variación del campo aplicado en función del tiempo.

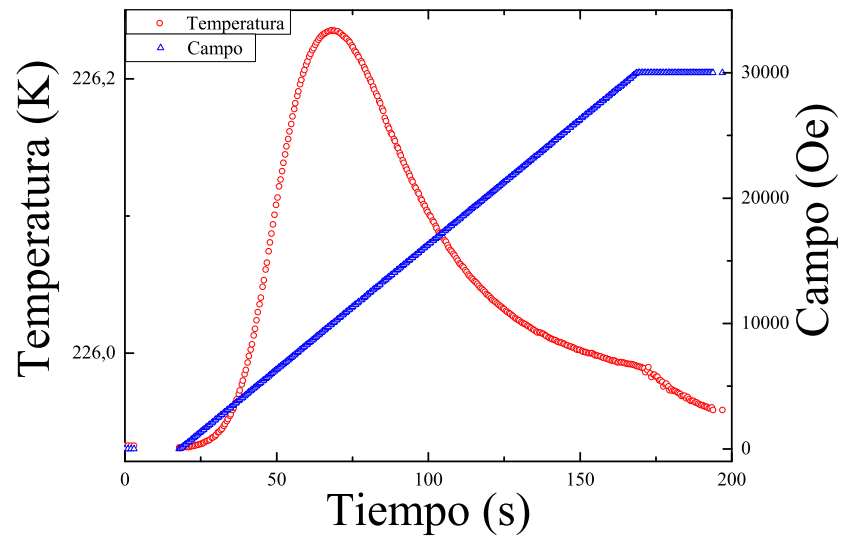


Figura 4.7: Acercamiento de la zona en la que se produce el aumento de temperatura en la figura 4.6 y el campo aplicado superpuesto.

Cuando el campo aplicado comienza a disminuir en modulo, la temperatura

desciende hasta que la muestra deja de estar saturada. Una vez ocurrido esto, la temperatura comienza a aumentar debido al intercambio de calor que se produce entre el portamuestras y la muestra. Simultáneamente en la muestra de referencia no se observa variación alguna.

En la figura 4.6 se puede ver la variación de la temperatura de la muestra de la figura anterior y como es el campo aplicado. Al comenzar a aumentar el campo magnético comienza a elevarse la temperatura del material, a partir de un cierto campo, la temperatura de la muestra comienza a descender. Los máximos de temperatura corresponden al campo para el cual la muestra alcanzó la saturación. En la figura siguiente (figura 4.7) se puede ver un acercamiento de la curva de temperatura y la superposición con el campo, en la zona en la cual hay un máximo debido al EMC, aquí se puede apreciar que este máximo se produce mucho antes de llegar al valor máximo de campo aplicado. Por último, se muestra como varía la temperatura de la muestra en función del campo magnético que se aplica. En este caso es posible notar que el máximo de EMC se produce alrededor de los $10kOe$ antes de alcanzar el campo máximo de $30kOe$. Mientras que el mínimo ocurre al disminuir el campo, cerca de los $4000Oe$, un valor distinto al anterior. Esto será discutido en el capítulo siguiente.

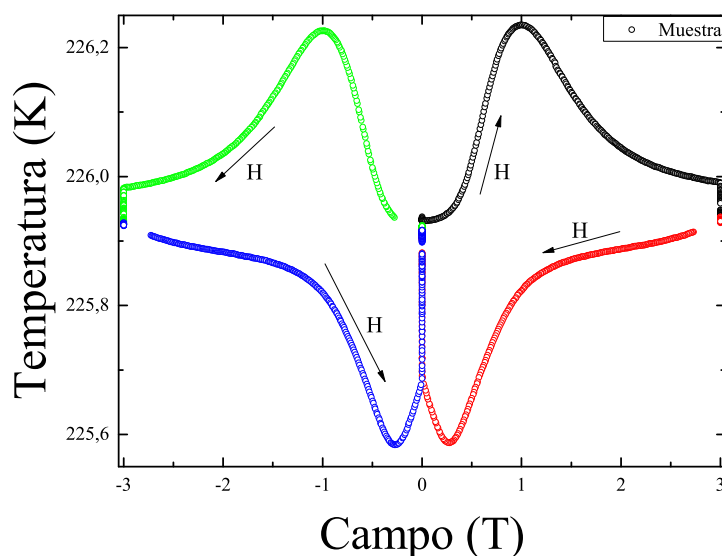


Figura 4.8: Variación de temperatura de la muestra en función del campo magnético aplicado. La flecha indica el sentido en que se aplica el campo.

4.3 Determinación indirecta del Efecto Magnetocalórico

Existen varios métodos para determinar el EMC de manera indirecta. En este trabajo fueron utilizados solamente dos: uno a partir de mediciones de magnetización en función del campo y otro, a partir del calor específico, con lo cual es necesario conocer la dependencia de este con la temperatura.

4.3.1 Técnicas magnetométricas: Medidas de magnetización a temperatura constante

Utilizando mediciones de magnetización en función de un campo magnético aplicado, es posible obtener el cambio de entropía magnética a partir de la primer integral que se halla en la ecuación 4.34.

$$\begin{aligned}\Delta S_{MT}(H, T) &= S_M(H_1, T) - S_M(H_2, T) = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial S_M(H, T)}{\partial H} \right)_T dH \\ &= \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(H, T)}{\partial T} \right)_H dH = S(H_2, T) - S(H_1, T) \\ &= \Delta S(H, T)\end{aligned}\quad (4.48)$$

Recordando que el subíndice MT en ΔS corresponde a la parte magnética a temperatura constante.

Habiendo obtenido curvas experimentales de magnetización, es posible resolver numéricamente la ecuación:

$$\Delta S_M = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M_{isot}}{\partial T} \right)_H dH \quad (4.49)$$

Siguiendo la expresión

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H = \frac{M(T_{i+1}, H) - M(T_i, H)}{\Delta T_i} \quad (4.50)$$

Donde $\Delta T_i = T_{i+1} - T_i$ y $M(T_{i+1}, H)$, $M(T_i, H)$ es la magnetización medida a la temperatura T_{i+1} y T_i respectivamente con $i = 0, 1, 2, \dots, m$ y m la cantidad de valores experimentales medidos, el cual suele ser de un orden de 30 curvas $MvsH$. La temperatura en la que se evalúa $\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H$ es $T_k = \frac{T_{i+1} + T_i}{2}$. Finalmente, la integral se resuelve a partir de la suma:

$$\Delta S_M = \sum_i \frac{M(T_{i+1}, H) - M(T_i, H)}{\Delta T_i} \Delta H_i \quad (4.51)$$

4.3.2 Técnicas Termodinámicas: Medidas de calor específico

El calor específico medido a presión constante como función de la temperatura y bajo la acción de un campo magnético constante provee una buena caracterización del EMC en un sólido magnético.

El cambio total de entropía en el material magnético $S(T, H)$ puede ser calculada a partir de la ecuación 4.19. Integrando numéricamente

$$S(T)_{H_1} = \int_0^T \frac{C(T)_{H_1}}{T} dT + S_{0,H_1} \quad (4.52)$$

$$S(T)_{H_2} = \int_0^T \frac{C(T)_{H_2}}{T} dT + S_{0,H_2} \quad (4.53)$$

Donde $C(T)_{H_1}$ y $C(T)_{H_2}$ es el calor específico del material medido bajo la acción del campo H_1 y H_2 . Por otro lado, S_{0,H_1} y S_{0,H_2} son las entropías correspondientes a la temperatura cero, las cuales para un sistema condensado toman el mismo valor $S_{0,H_1} = S_{0,H_2}$ (Zemansky, 1968). La entropía total del sistema se puede obtener a partir de la diferencia: $\Delta S = S(T)_{H_2} - S(T)_{H_1}$.

5

Efecto Magnetocalórico en $La_{0.625-x}Pr_xCa_{0.375}MnO_3$

En este capítulo mostraremos los resultados del estudio del efecto magnetocalórico en la familia de manganitas $La_{0.625-x}Pr_xCa_{0.375}MnO_3$ (LPCMO). Como se ha comentado en el capítulo 2, el extremo rico en *La* presenta un comportamiento ferromagnético metálico (FM) mientras que el extremo rico en *Pr* presenta un comportamiento caracterizado por la localización de las cargas (CO) y un ordenamiento antiferromagnético (AFM). Por otro lado, la región intermedia presenta un estado denominado “separación de fases”, caracterizado por la coexistencia a nivel submicrométrico de regiones con diferentes ordenamientos magnéticos.

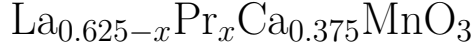
Teniendo en cuenta esto, se estudiaron tres muestras de materiales con distintos dopajes de Pr. Para los extremos se estudiaron las manganitas

$La_{0.425}Pr_{0.2}Ca_{0.375}MnO_3$ y $La_{0.125}Pr_{0.5}Ca_{0.375}MnO_3$. Para la zona intermedia se analizó $La_{0.305-x}Pr_{0.32}Ca_{0.375}MnO_3$.

En las tres muestras se realizaron medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado y de la temperatura; medidas de calor específico y por último, análisis térmico diferencial, de manera de poder estudiar el EMC en las tres regiones bien diferenciadas del diagrama de fases que se muestra en la figura 2.3 del capítulo 2.

Con esto también fue posible evaluar la validez de modelos termodinámicos utilizados tradicionalmente para el estudio del efecto, fundamentalmente en el estado de separación de fases, en dónde el sistema se encuentra fuera del equilibrio.

5.1 Comportamiento magnético del sistema



Para poder estudiar el EMC en las muestras de LPCMO se procedió primero a realizar un estudio del comportamiento magnético. Fueron realizadas mediciones de magnetización en función de campo aplicado (curvas MH) y de magnetización en función de la temperatura (curvas MT). Estas mediciones se realizaron en la opción VSM del VersaLab.

Para obtener las curvas MT se utilizó un protocolo que consistió en enfriar el sistema con un campo magnético aplicado hasta la mínima temperatura de trabajo (FC *Field Cooling*) mientras se medía la magnetización.

Estas mediciones fueron necesarias para poder determinar en cada caso la temperatura crítica (T_C) del sistema.

Una vez determinada la T_C , se procedió a la medición de curvas MH, estas fueron realizadas a temperatura constante con campos variable entre $-3T$ y $3T$.

Fueron realizadas series de mediciones para temperaturas entre los $50K$ y $300K$. Con intervalos de entre 10 y $15K$ en las zonas alejadas de la T_C . Mientras que en la zonas cercanas el intervalo se achica a $5K$ y $2.5K$.

Entre medición y medición, la muestra fue desmagnetizada y llevada a temperatura ambiente. Este procedimiento es de importancia, sobre todo en las muestras que tienen transiciones de fase de primer orden ya que la variación de entropía se ve afectada de manera distinta si enfriamos la muestra desde su estado paramagnético o si se enfría desde otro estado. (Caron et al., 2009).

5.1.1 Sistema $\text{La}_{0.425}\text{Pr}_{0.2}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ (LPCMO(0.2))

Según puede observarse en la curva de magnetización en función de la temperatura (figura superior de 5.1), la manganita LPCMO(0.2) tiene una transición, pasando de un estado paramagnético (PM) a otro ferromagnético cerca de $T = 220K$. Esta T se incrementa a medida que aumenta la intensidad de campo.

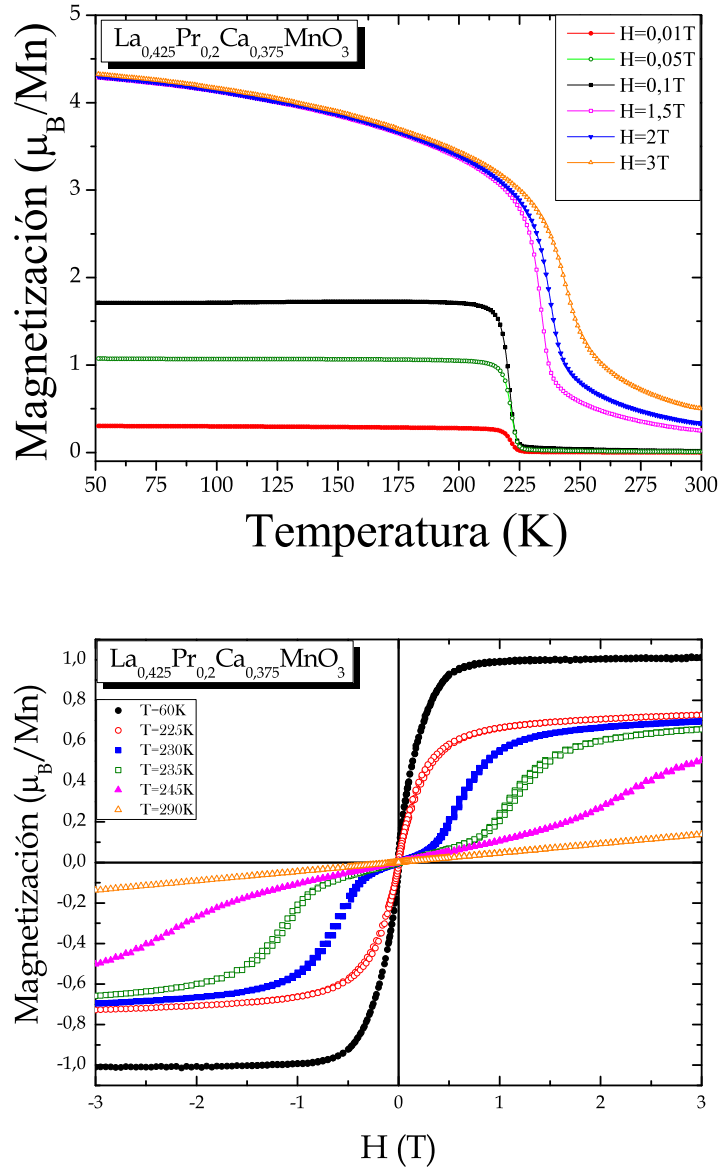


Figura 5.1: Figura superior: Curvas de magnetización en función de la temperatura para la muestra $\text{LPCMO}(0.2)$. La temperatura crítica se halla entre $T = 220\text{ K}$ y $T = 245\text{ K}$ según la intensidad del campo magnético aplicado. Figura inferior: Curvas de magnetización en función del campo magnético H para la muestra $\text{LPCMO}(0.2)$. A partir de $T = 230\text{ K}$ puede observarse que comienza a haber una transición de fase.

Para temperaturas por encima de la temperatura crítica el sistema se encuentra poco magnetizado, simultáneamente es posible observar en la figura inferior de 5.1

la relación lineal entre la Magnetización y el campo externo aplicado para una temperatura $T = 290K$. Al disminuir la temperatura, podemos observar en el material un aumento de la magnetización de saturación y el comportamiento de las curvas deja de ser lineal. Alrededor de $T = 220K$, el sistema comienza a comportarse de manera ferromagnética, aumentando abruptamente la magnetización de saturación para luego permanecer casi constante al seguir disminuyendo la temperatura.

Al aplicar campos magnéticos mayores además de aumentar la magnetización de saturación también se produce un corrimiento en la temperatura en la cual el sistema comienza a comportarse como un material ferromagnético. Esto se debe a que el campo magnético favorece el ordenamiento ferromagnético, por lo que la energía térmica necesaria para desordenar los spines (es decir, mantener el estado paramagnético) es mayor.

A partir de las curvas $\frac{dM}{dT}$ (figura 5.2) es posible observar como se va corriendo la temperatura.

Las curvas de la figura 5.1 de magnetización en función del campo muestran el comportamiento PM para temperaturas por encima de la $T_C \sim 230K$. Por debajo de la misma el sistema es FM. En las curvas puede observarse que hay poca presencia de histeresis.

En la figura 5.3 puede verse el diagrama de fases para la muestra $LPCMO(0.2)$ obtenido a partir de las mediciones de magnetización en función de la temperatura para distintos campos. Vemos dos zonas divididas entre el comportamiento FM y el PM.

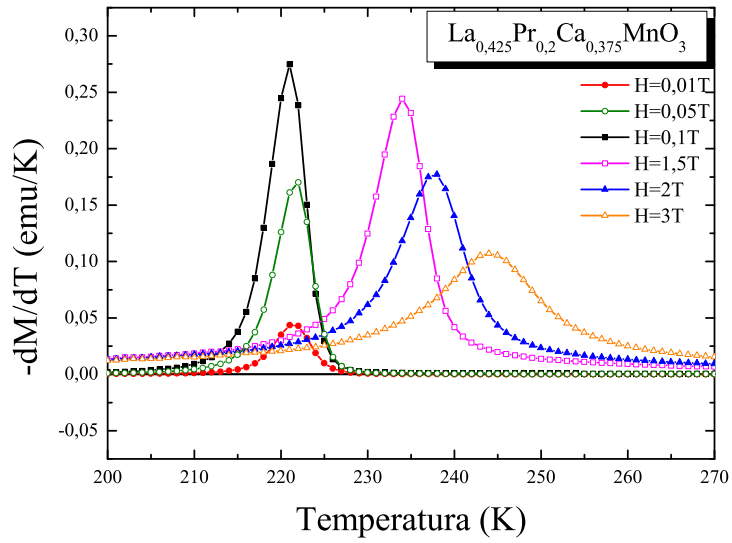


Figura 5.2: Derivada de las curvas MT en función de la temperatura para la muestra LPCMO(0.2). La $T_C = 220\text{K}$ para un campo de 0.01 a 0.1T, al incrementar el campo se observa el corrimiento hacia temperaturas mayores.

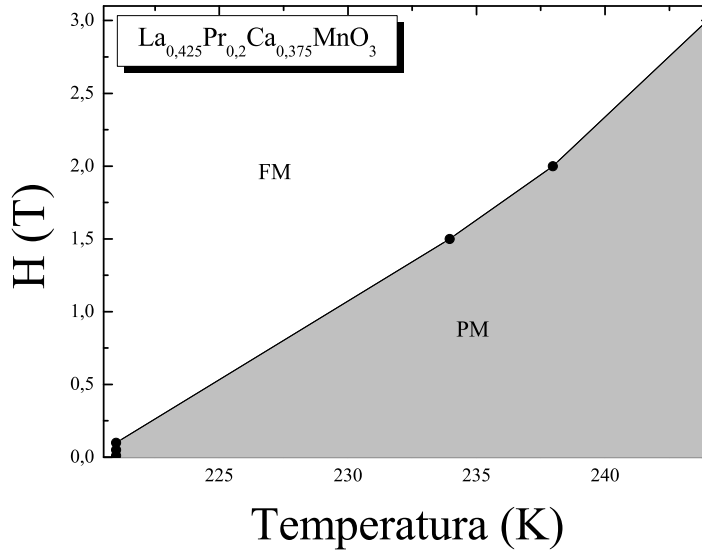


Figura 5.3: Diagrama de fases del sistema LPCMO(0.2) construido a partir de las mediciones de magnetización en función de la temperatura para distintos campos.

5.1.2 Sistema $\text{La}_{0.125}\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ (LPCMO(0.5))

En el caso de esta muestra los valores de magnetización en función de la temperatura (figura superior 5.4) obtenidos son un orden de magnitud mas bajos que los de las otras muestras.

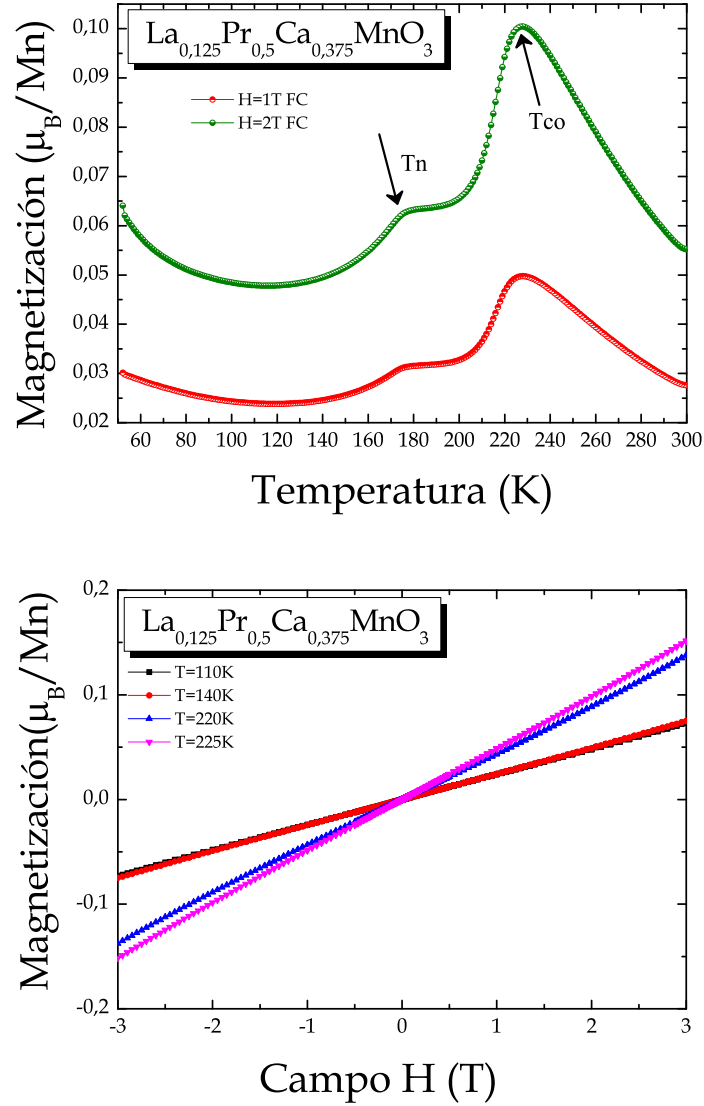


Figura 5.4: Figura superior: Curvas de magnetización en función de la temperatura para la muestra *LPCMO*(0.5). Figura inferior: Curvas de magnetización en función del campo magnético *H* para la muestra *LPCMO*(0.5).

A alta temperatura se observa un comportamiento paramagnético, caracterizado

por la linealidad existente entre la magnetización y el campo externo aplicado (figura inferior 5.4).

Alrededor de los 220K , aparece el orden de carga. Esta aparición se manifiesta como una disminución en la magnetización. Luego, alrededor de los 180K , en la curvas MH se ve un cambio de pendiente debido a la aparición del estado AF según puede verse utilizando neutrones (Jirak et al., 1985).

Al seguir bajando la temperatura se observa un leve aumento de la magnetización debido al ordenamiento de la red de iones Pr. En la figura 5.5 se pueden ver las curvas de dM/dT para los distintos campos con la cual se obtuvo la T_{CO} y la T_N . Con estas temperatura se realizó un diagrama de fases que se muestra en la figura 5.6. En el mismo se ven tres zonas bien definidas, correspondientes a la zona PM, de CO y AFM.

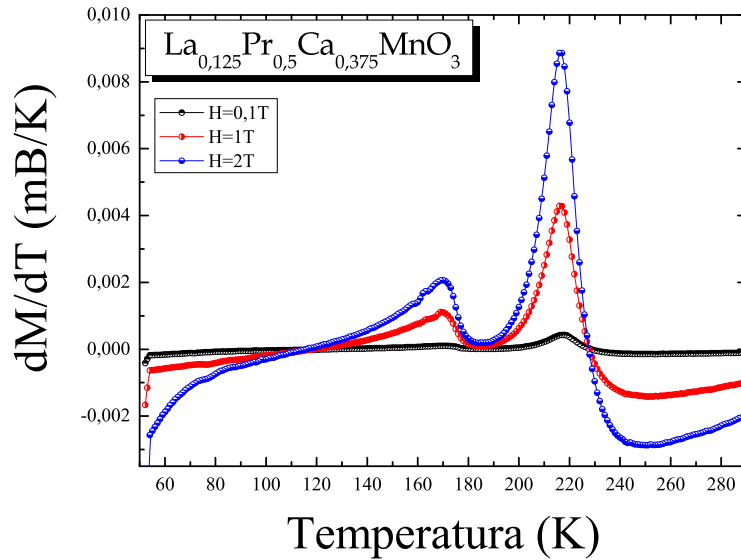


Figura 5.5: Derivada de las curvas MT en función de la temperatura para la muestra LPCMO(0.5).

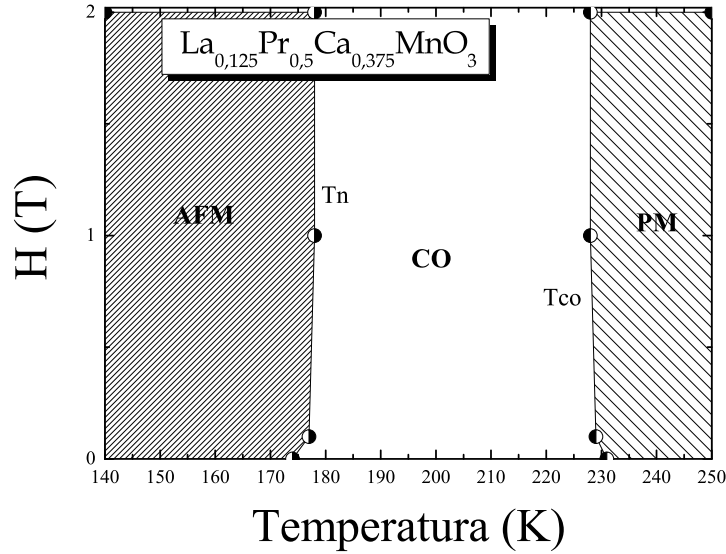


Figura 5.6: Diagrama de fases del sistema LPCMO(0.5) construido a partir de las mediciones de magnetización en función de la temperatura para distintos campos.

5.1.3 Sistema $\text{La}_{0.305}\text{Pr}_{0.32}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ (LPCMO(0.32))

En las curvas MT de la muestra de concentración intermedia, $x = 0.32$ (figura superior 5.7) se puede observar una transición ferromagnética que ocurre “en partes” según la intensidad de campo que se esté aplicando. Para campos menores a $1T$ se observa un primer aumento de magnetización cerca de los $200K$, temperatura que llamaremos T_{C1} y, un segundo aumento alrededor de $100K$, la cual denotamos T_{C2} . Este comportamiento se mantiene para un campo de $2T$ aunque el cambio en T_{C2} es mucho menor que el observado para campos menores. Para el campo de $3T$ solo se observa el cambio cerca de T_{C1} .

A temperaturas mayores a T_{C1} la muestra es PM, por debajo de T_{C2} es puramente FM. La región entre T_{C1} y T_{C2} está caracterizada por la “separación de fases” (mencionado en la sección 2.2 del capítulo 2) en la cual hay una fase FM coexistiendo en zonas de CO.

También es posible observar como esta separación de fases desaparece al aplicar un campo magnético de $3T$. Simultáneamente la T_{C1} se corre hacia temperaturas mayores. Para campos menores a $2T$ antes de alcanzar la llamada T_{C1} se produce una leve disminución de la magnetización asociado a una fase de orden de carga.

Al aumentar el campo, esta fase queda disimulada debido al aumento abrupto de la magnetización para la fase FM.

En la figura 5.8 se pueden ver los rangos de ambas temperaturas críticas, las mismas fueron obtenidas a partir de las curvas dM/dT . En el inset se ve un acercamiento para las curvas que corresponden a $0.5T$ y $0.1T$, el mismo se vé un comportamiento similar al visto para la muestra $LPCMO(0.5)$ en la temperatura de orden de carga. En las curvas de magnetización en función del campo, figura inferior 5.7, es posible ver como cambia el comportamiento de la curva con la temperatura. Para una temperatura de $260K$ el comportamiento es casi lineal. A $190K$ el sistema alcanza la saturación para campos mayores a $2T$ y la magnetización de saturación es menor que la que alcanza a temperatura mas bajas. En este caso es posible observar el fenómeno de histeresis. Para una temperatura de $120K$ observamos dos curvas de histeresis. La flecha señala la curva que llamaremos "virgen". Esta curva corresponde al momento en que la muestra colocada bajo de la acción del campo magnético por primera vez. Luego, al sacar el campo el sistema se desmagnetiza y al encender el campo nuevamente recorre la segunda curva.

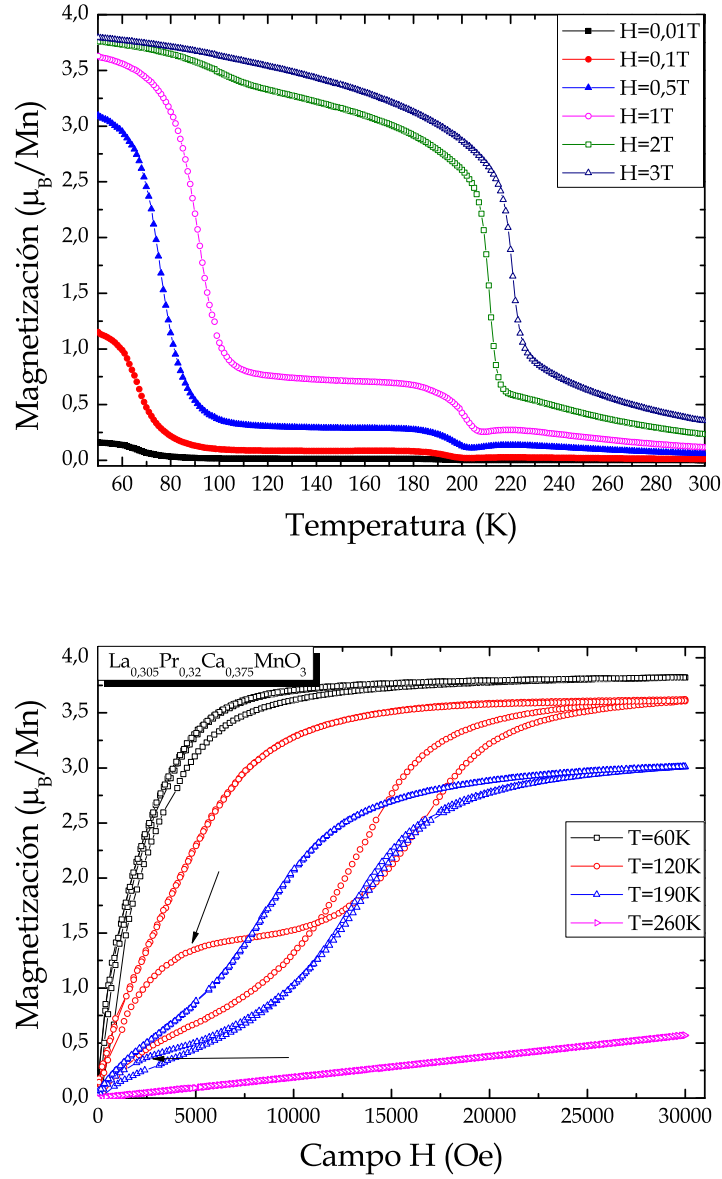


Figura 5.7: Figura superior: Curvas de magnetización en función de la temperatura para campos H entre 0.01 T y 3 T de la muestra $\text{LPCMO}(0.32)$. La T_{C1} se halla entre $T = 200\text{ K}$ y $T = 235\text{ K}$ según la intensidad del campo magnético aplicado. Y la T_{C2} entre $T = 80\text{ K}$ y $T = 100\text{ K}$. Figura inferior: Curvas de magnetización en función del campo magnético H para la muestra $\text{LPCMO}(0.32)$.

En la figura 5.9 se muestra el diagrama de fases H vs T para la muestra $\text{LPCMO}(0.32)$ obtenido a partir de las temperaturas calculadas con las curvas

dm/dT . En el mismo vemos que para temperaturas entre 200K y 220K según sea el campo aplicado, la muestra puede ser puramente PM o tener una fase de CO. Por debajo de los 200K , veremos una coexistencia entre fases FM y de CO si el campo es menor a 1T o solo habrá fase FM para campos mayores. En este ultimo solo existe una transición FM-PM. Podemos observar que las tres muestras presentan comportamientos muy distintos. Mientras que la muestra LPCMO(0.2) tiene una transición ferromagnética alrededor de 200K , la muestra LPCMO (0.5) presenta una fase CO a $T_{\text{CO}}=220$ y unos grados mas abajo un ordenamiento anti-ferromagnético. Cabe destacar que los valores de magnetización obtenidos en este último caso son muy bajos debido a la naturaleza de las fases presentes. Asimismo, no se aprecian variaciones importantes en las temperaturas de transición, con los valores de campo magnético disponibles. La muestra LPCMO (0.32) presenta un comportamiento intermedio, con la presencia de fases FM y CO coexistiendo en un amplio rango de temperatura. En lo que sigue analizaremos como influye la presencia de este estado inhomogéneo en las "propiedades magnetocalóricas".

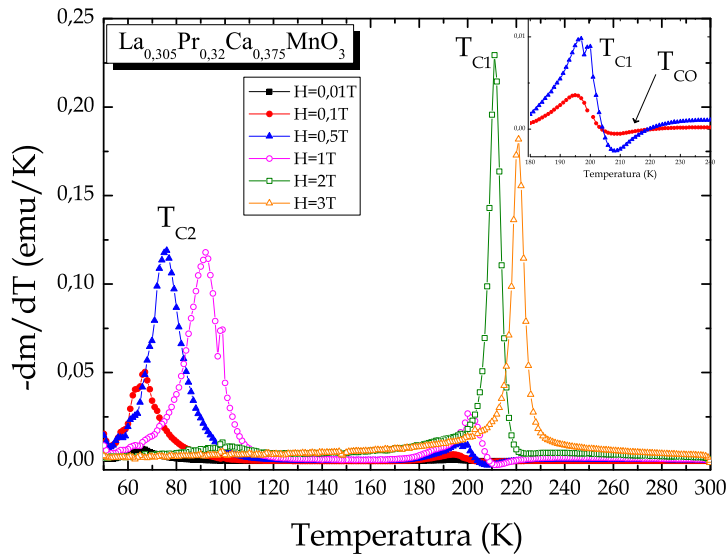


Figura 5.8: Temperaturas críticas obtenidas a partir de dm/dT . Se hallan señaladas la T_{C1} y T_{C2} . Para campos $H = 0.01\text{T}$ se observa un pico grande en la zona definida como T_{C2} mientras que para $H = 3\text{T}$ solo se observa T_{C1} .

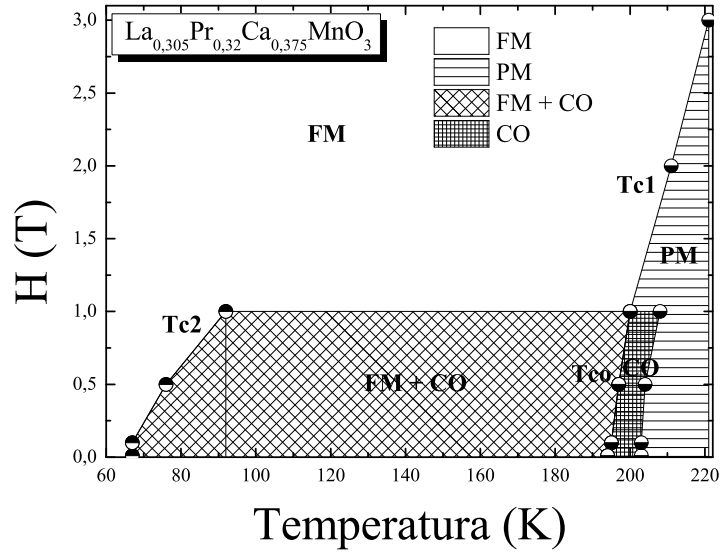
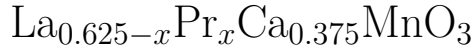


Figura 5.9: Diagrama de fases del sistema LPCMO(0.32) construido a partir de las mediciones de magnetización en función de la temperatura para distintos campos.

5.2 Caracterización termodinámica del sistema



Para poder estudiar el EMC a partir del calor específico, se realizaron mediciones en la opción HC del Versalab para cada una de las muestras.

Las curvas $C(T)_H$ se realizaron a campos constantes entre $H = 0T$ y $H = 3T$ mientras que la temperatura se vario entre $50K$ y $300K$. Para el cálculos del EMC se utilizaron los campos de los extremos.

En la figura 5.10, se muestra el calor específico en función de la temperatura de las tres muestras para campos de $H = 0T$ y $H = 3T$. En las misma es posible ver como cambia el calor específico según el campo aplicado.

En el gráfico superior, correspondiente a la muestra LPCMO(0.2), vemos que el calor específico disminuye a medida que la temperatura desciende. Sin embargo, cerca de $225K$ para campo $H = 0$ observamos un pico el cual estaría asociado a la transición de fases PM-FM. En el mismo gráfico, para un campo de $3T$ se puede observar un pico mas ancho que el anterior, a una temperatura de $250K$. Este corrimiento se halla en concordancia con lo visto en las curvas $dMvsdT$ de la

figura 5.2. Estos cambios dan un indicio de la presencia de EMC en la muestra (Pecharsky y Gschneidner, 1999; Pecharsky y Gschneidner, 1999).

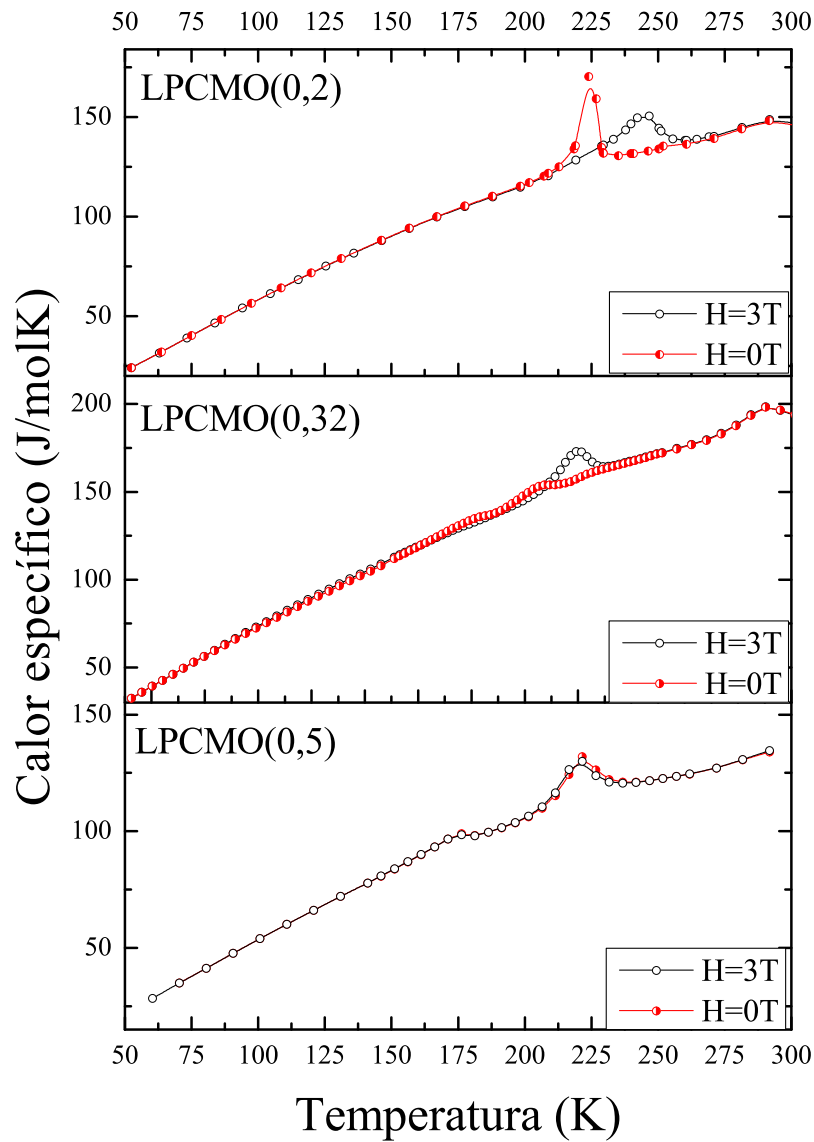


Figura 5.10: Curvas de calor específico de la serie LPCMO como función de la temperatura y campo constante.

Similarmente en el gráfico del medio de la misma figura, correspondiente a la

muestra LPCMO(0.32), se observa un decrecimiento del calor específico. para los campos $H = 0T$ y $H = 3T$. A campo cero el calor específico, entre $175K$ y $225K$ tiene una pequeña oscilación, zona en la cual aparece el orden de carga.

El comportamiento es muy distinto para el caso en que se aplica el campo de $3T$, en la zona en la que anteriormente se observaba una pequeña oscilación ya no la vemos, en su lugar puede observarse un pico cuyo máximo esta alrededor de $220K$. Esto puede deberse al hecho de que para esta intensidad de campo no se se observa una coexistencia de fases sino que el sistema pasa de estar de un estado PM a otro FM como se mostró en las curvas de la figura 5.7. Este último comportamiento es similar al observado para la muestra LPCMO(0.2). .

El último caso, corresponde a la muestra LPCMO(0.5), en este caso no se observa variación alguna en el calor específico. Las curvas obtenidas para un campo de $3T$ y sin campo aplicado se comportan de manera similar.

5.3 Efectos del dopaje en la respuesta Magnetocalórica

A continuación, se mostraran cuales son los resultados del estudio del EMC en las muestras caracterizadas en la sección anterior. Analizaremos como cambia el comportamiento según cambia las propiedades magnéticas debidas a la variación de dopaje de Pr .

5.3.1 Efecto Magnetocalorico a partir de medidas de magnetización

Como hemos visto en el capítulo capitulo 4, sección 4.3, para obtener el EMC a partir de medidas de magnetización, es necesario resolver la ecuación 4.49.

$$\Delta S_M = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M_{isot}}{\partial T} \right)_H dH$$

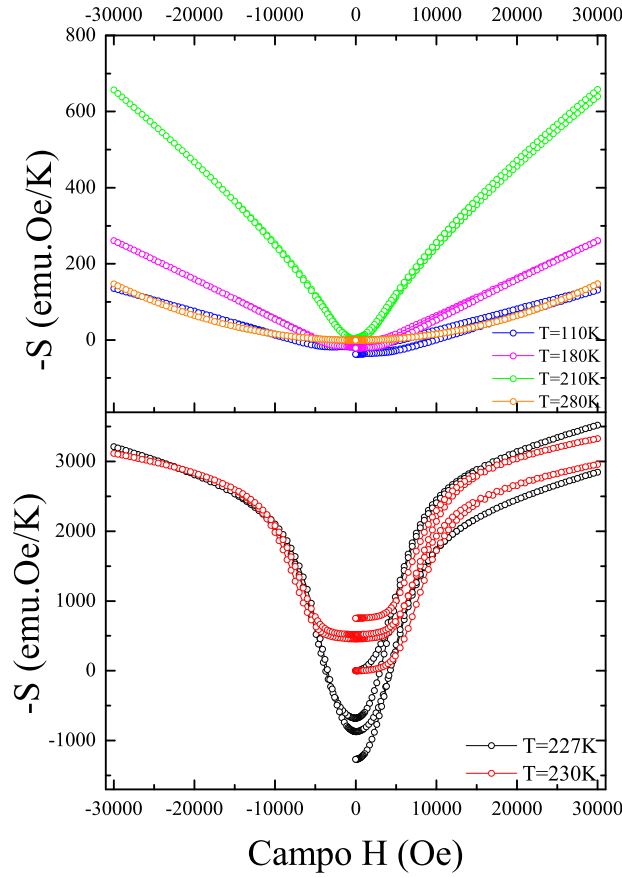


Figura 5.11: Curvas de entropía obtenidas por integración numérica para la muestra LPCMO(0.2), a partir de las curvas MH y la ecuación 4.49. El cuadro superior corresponde a temperaturas lejanas a la de Curie, el inferior corresponde a temperaturas cercanas a la temperatura crítica. Se puede observar el cambio en las concavidades de las curvas además del rápido crecimiento en valor absoluto cuando nos acercamos a la T_C .

La figura 5.11 muestra a modo de ejemplo, algunas curvas de entropía obtenidas a partir de integración numérica.

Para calcular el ΔS_{MH} se realiza la diferencia entre $S_0(T_i, H = 0T)$ y $S_1(T_i, H = 3T)$ para cada temperatura. Estos puntos se pueden ver en la figura 5.12 en la que se realiza un acercamiento de la zona en la que el campo H aumenta hasta $30kOe$ y luego disminuye a 0. Este gráfico corresponde a una temperatura de baño térmico cercana a la T_C de la muestra LPCMO(0.2)(230K).

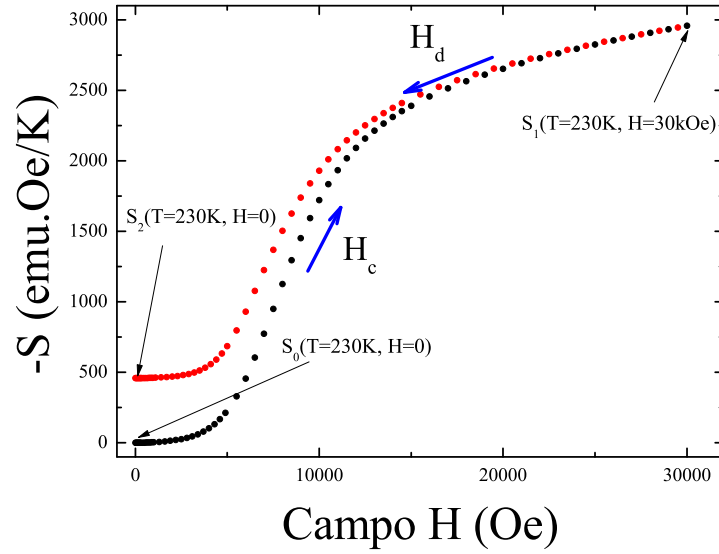


Figura 5.12: Aquí se muestra un acercamiento de la curva S para una temperatura de 230K , la zona corresponde a la aplicación de un campo magnético H que crece hasta 30kOe y luego disminuye hasta 0. En la figura se señalan los puntos de entropía que se utilizan para calcular ΔS_{MH} .

El procedimiento descrito anteriormente se realizó para todas las muestras aunque para el caso de $\text{LPCMO}(0.32)$ se deben distinguir dos casos, como hemos visto en la sección 5.1, el sistema presenta una separación de fases, durante la cual es posible observar histeresis en las curvas MH . Por otro lado, puede verse un comportamiento distinto según si estamos en la zona en la que recién se "prendió" el campo (zona que hemos llamado "curva virgen") o en la zona posterior (ver figura 5.13).

En este caso, la entropía se calcula a partir de la curva "no virgen" para cada temperatura.

En la figura 5.14 se grafica la variación de entropía ΔS obtenida a partir del procedimiento descrito anteriormente. En la figura puede verse como es el comportamiento con la temperatura.

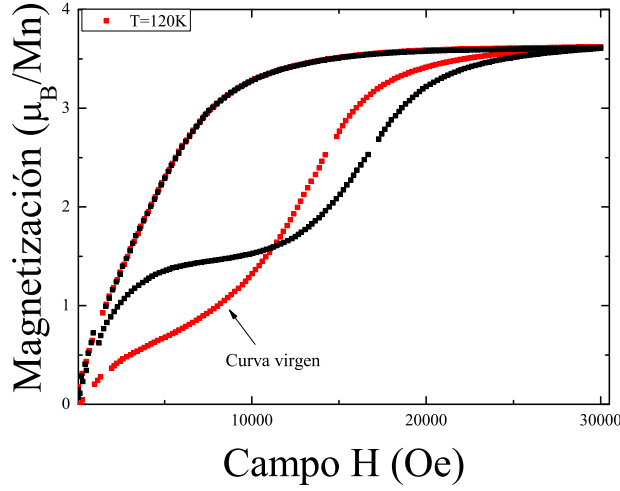


Figura 5.13: Magnetización en función del campo magnético para la muestra $LPCMO(0.32)$ en la cual se distingue la curva virgen.

El cuadro superior, figura (a), contiene la gráfica de la muestra $LPCMO(0.2)$, ahí podemos ver el aumento del ΔS_{MH} al acercarnos a la temperatura crítica, obteniéndose el mayor valor a $T = 230K$ con un valor de 1349 mJ/molK , este punto se puede corresponder a la temperatura obtenida en la figura 5.2 para un campo de $1.5T$. El crecimiento comienza a ocurrir en las temperaturas que se acercan a la T_C obtenida de las curvas dM/dT para mayor y menor campo.

El ΔS_{MH} obtenido para la muestra $LPCMO(0.32)$ se ve en el gráfico (b) de la figura 5.14. En el mismo se distinguen dos picos, al ir disminuyendo la temperatura, uno cerca de la T_{C1} con un valor de $212K$ y 904 mJ/molK , el otro muy cerca de la T_{C2} , en $T = 112K$ con un valor de 778 mJ/molK .

Finalmente, el ΔS_{MH} para la muestra $LPCMO(0.5)$ puede verse en el grafico (c) de la figura 5.14. Como en los casos anteriores, los máximos se hallan cerca de la T_C del sistema. Aquí se observan dos picos, uno mas pronunciado que otro. El mayor está en la zona que comienza a aparecer el CO $T = 225K$ y $\Delta S_{MH} = 69 \text{ mJ/molK}$. El siguiente, en la zona en que el sistema se vuelve AF ($T = 180K$ y $\Delta S = 16 \text{ mJ/molK}$).

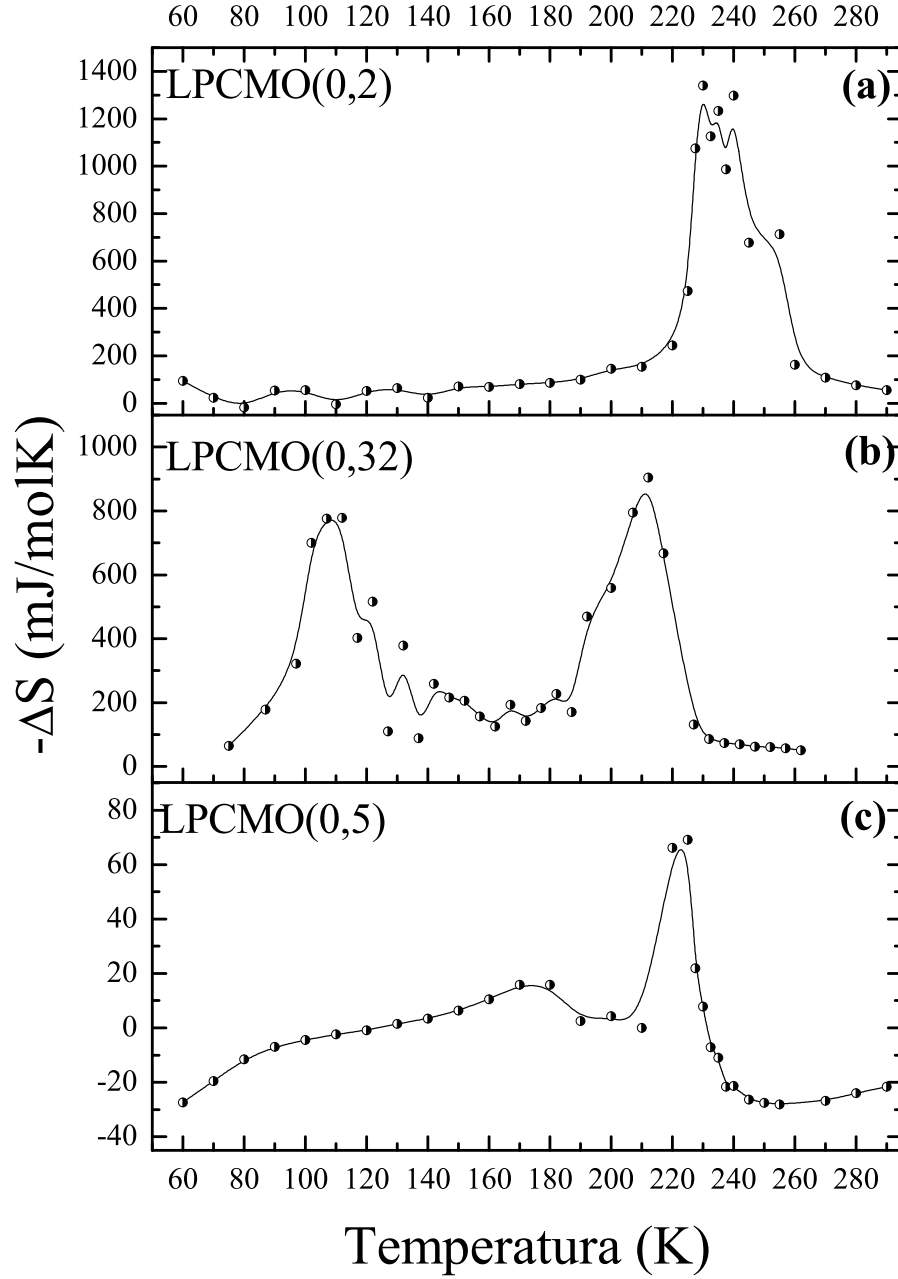


Figura 5.14: En el grafico superior se puede ver la variación de entropía para la muestra LPCMO(0.2), a partir de curvas MH. El máximo de entropía se observa cerca de la T_C . En la figura del medio, se halla la variación de entropía para la muestra LPCMO(0.32) a partir de curvas MH. Es posible observar dos máximos los cuales están asociados a la T_{C1} y la T_{C2} . En el grafico inferior se ve la variación de entropía para la muestra LPCMO(0.5) a partir de curvas MH. Hay dos máximos, el mayor corresponde a la $T_{co} = 220K$, el menor a la $T_N = 180K$.

5.3.2 Efecto Magnetocalorico a partir de medidas de calor específico

Como fue señalado en la sección 4.3 del capítulo 4, otra manera de observar el EMC es a partir de las curvas del calor específico en función de la temperatura. Conocida la dependencia se resuelven de manera numérica las integrales planteadas.

En este caso, se utilizaron las curvas $C(T)_H$ para $H = 0T$ y $H = 3T$.

En la figuras 5.15, se muestran la variación de entropía (ΔS_{HC}) en función de la temperatura para las tres muestras, obtenidas a partir de las curvas de calor específico.

En todos los casos, el menor valor de temperatura medido, fue de 50K. Para las muestras LPCMO(0.2) y LPCMO(0.5), el $\Delta S_{HC}(50K)$ se consideró igual a cero. Dado que la temperatura mas baja medida es de 50K, es necesario hacer algunas consideraciones sobre las diferencias entre las entropías con y sin campo aplicado a esa temperatura.

Para la muestra LPCMO(0.2), dado que la temperatura de ordenamiento FM es mucho mas alta, la muestra ya se encuentra casi completamente ordenada a baja temperatura, por lo que se puede considerar que $\Delta S(50K) \sim 0$.

En el caso de LPCMO(0.5), sucede lo contrario. El sistema se encuentra con un estado AF al que el campo de 3T no llega a afectar (como se desprende de las curvas $MvsH$). Por lo tanto tambien se puede considerar que $\Delta S(50K) \sim 0$. Por último, para la muestra LPCMO(0.32), el valor de $\Delta S_{HC}(50K)$ fue obtenido comparando el cambio de entropía en la fase paramagnética de alta temperatura con el obtenido a partir de ΔS_{MH} . El resultado obtenido $\Delta S_{HC}(50K) = -1100mJ/molK$, es coherente con los valores medidos durante una transición de FM a CO en muestras similares. (Lima Sharma et al., 2009), (Ghivelder et al., 2004).

Observando como es el comportamiento de las curvas ΔS para cada muestra en la figura 5.15, vemos que para la muestra LPCMO(0.2), al descender la temperatura se produce un aumento agudo alrededor de los 230K, zona en la que ocurre la transición, con un máximo de 1322mJ/molK para luego descender hasta hacerse casi cero y continuar así.

Para la muestra LPCMO(0.32), vemos que al descender la temperatura se produce un máximo alrededor de los 210K, temperatura cercana a la T_{C1} , llegando a 910mJ/molK. Al seguir descendiendo la temperatura se observa una leve disminución del ΔS y luego una subida hasta la temperatura minima alzada a medir en 50K.

Por último, para la muestra LPCMO(0.5), vemos dos máximos, uno correspondiente

a la zona en la que aparece el CO y otro en la que el sistema se vuelve AF. Estos valores son de 92mJ/molK y de 35mJ/molK respectivamente. Casi 2 ordenes de magnitud mas chicos que los obtenidos en la otras muestras.

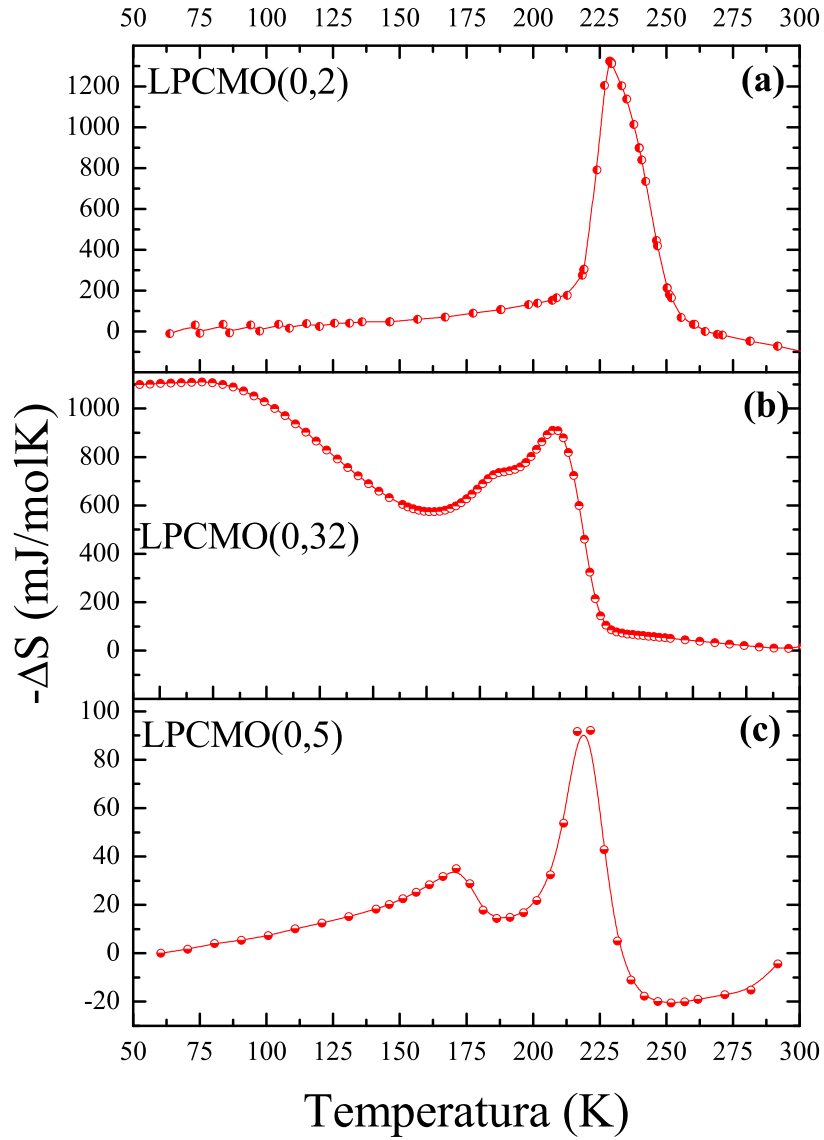


Figura 5.15: Variación de entropía en función de la temperatura para la muestra LPCMO(0.2), LPCMO(0.32) y LPCMO(0.5), obtenidas a partir del calor específico.

5.3.3 Separación de fases en el Efecto Magnetocalórico

Comparando $\Delta S_{HC}(T)$ y $\Delta S_{MH}(T)$ en la figura 5.16 observamos que para la muestra LPCMO(0.2) y LPCMO(0.5) no hay discrepancias significativas. La muestra LPCMO(0.2) presenta un máximo de entropía cerca de $T_C = 230K$. Mientras que la muestra de LPCMO(0.5) tiene dos muy cercanos en $T_{co} \sim 220K$ y $T_N \sim 190K$.

Sin embargo en la muestra LPCMO(0.32) vemos diferencias sustanciales por debajo de los $210K$. Mientras que la curva obtenida a partir de calor específico se ve un leve descenso y luego un aumento, en la obtenida a partir de curvas de magnetización y la relación de Maxwell se ve un máximo.

Para poder explicarlo, consideraremos que este tipo de discrepancias podrían estar relacionadas con el uso de la relación de Maxwell 4.16 cuando el sistema está fuera del estado de equilibrio termodinámico (Balli et al., 2009). La presencia de un estado fuera de equilibrio posiblemente sea la responsable de semejante discrepancia. Una de las características de este tipo de estados es la presencia de histéresis en las curvas de magnetización isotérmicas. En lo que sigue estudiaremos como puede afectar dicha histéresis al cálculo de entropía.

Primero asumiremos que el comportamiento en el equilibrio no depende del signo del campo magnético que se esté aplicando. Y describiremos todo a partir de una "magnetización media" sin histeresis M_{sh} como se muestra en la figura 5.17. El valor de esta magnetización es un promedio entre el crecimiento en la magnetización al aumentar el campo (M_c) y el decrecimiento mientras el campo disminuye (M_d). De esta manera, para un dado campo H , la histeresis queda caracterizada a partir de un parámetro δ definido como:

$$\begin{aligned} M_c(H) &= M_{sh} - \delta(H) \\ M_d(H) &= M_{sh} + \delta(H) \end{aligned} \quad (5.1)$$

Para calcular el cambio de entropía en la figura 5.14 (c) se utilizó la curva "no virgen" mientras el campo iba en aumento. Por lo tanto, reemplazando el termino superior de la ecuación 5.1 en la ecuación 4.49 para $H_1 = 0$

$$\Delta S_M = \int_0^H \left(\frac{\partial M_c}{\partial T} \right)_H dH = \int_0^H \left(\frac{\partial M_{sh}}{\partial T} \right)_H dH - \int_0^H \left(\frac{\partial \delta}{\partial T} \right)_H dH \quad (5.2)$$

El primer termino podría atribuirse al cambio de entropía en el equilibrio. El segundo contiene la contribución del proceso de histeresis en la curva de magnetización. Esta puede estimarse a partir del trabajo magnético definido como

$$W = \int_0^H (M_d(H) - M_c(H))dH = 2 \int_0^H \delta(H)dH \quad (5.3)$$

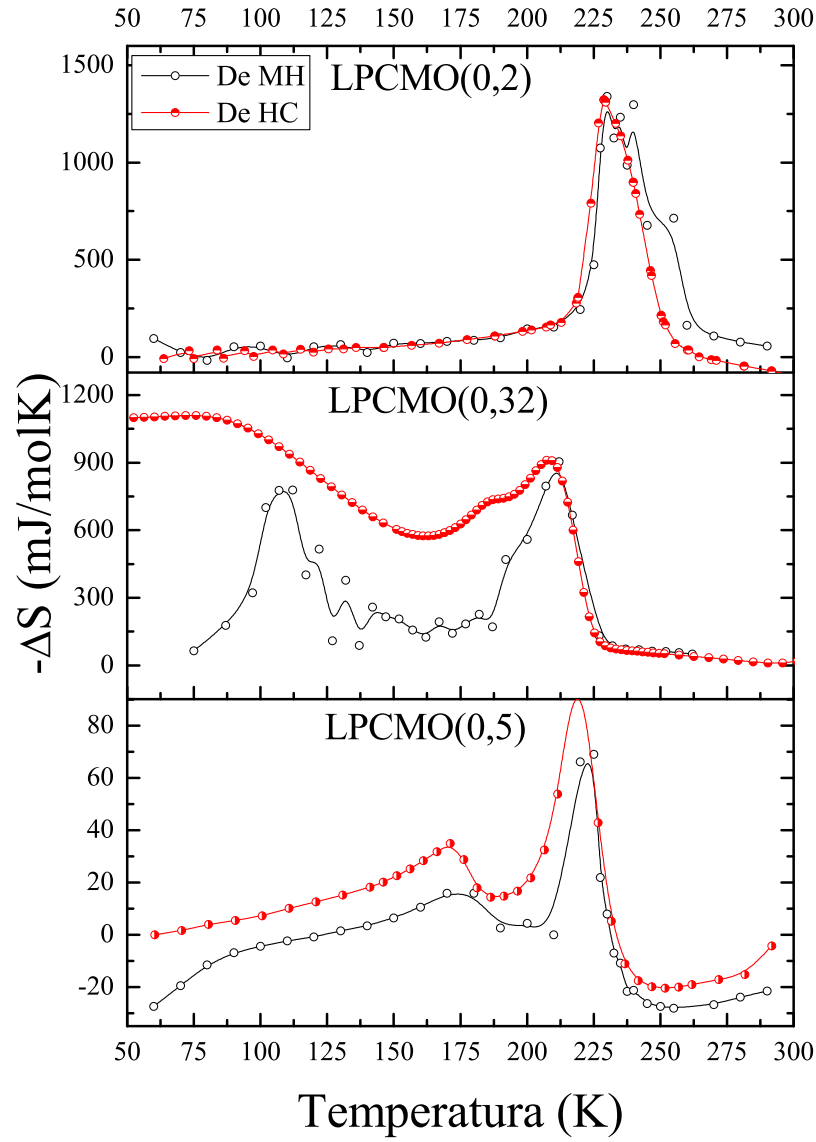


Figura 5.16: Variación de entropía para las tres muestras en función de la temperatura. Los puntos rellenos corresponden al cálculo por medio de la relación de Maxwell y curvas de magnetización. Los puntos vacíos corresponden al cálculo por medio del calor específico.

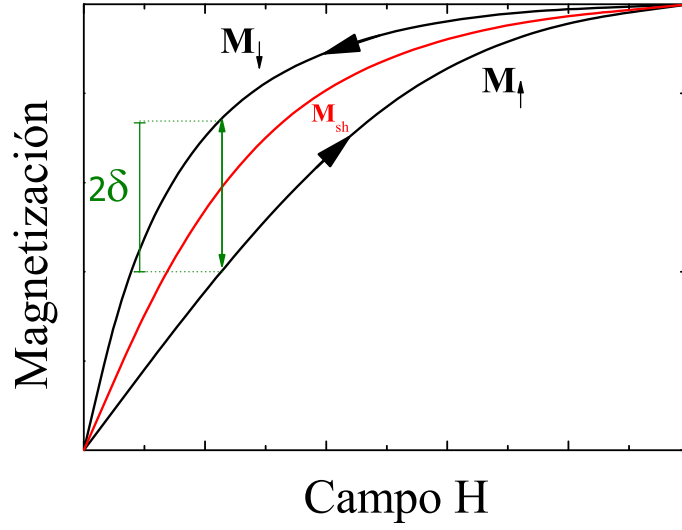


Figura 5.17: Curva de histeresis y magnetización de equilibrio.

Entonces, puede reescribirse el ΔS como

$$\Delta S = \Delta S_{eq} - \frac{1}{2} \frac{\partial W}{\partial T} \quad (5.4)$$

En esta ecuación ΔS_{eq} es la entropía en el equilibrio.

El trabajo que se obtuvo como resultado del área encerrada entre la M_c y M_d para la muestra LPCMO(0.32) se muestra en la figura 5.18.

Puede observarse el aumento del mismo entre los $100K$ y $300K$, lo cual coincide con la zona de la separación de fases entre las T_{C1} y T_{C2} .

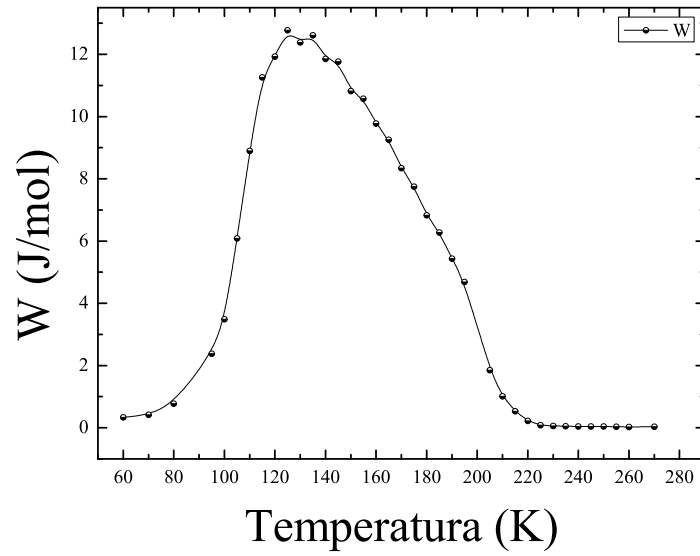


Figura 5.18: Trabajo para la muestra LPCMO(0.32) calculado a partir del área en la curva de histeresis.

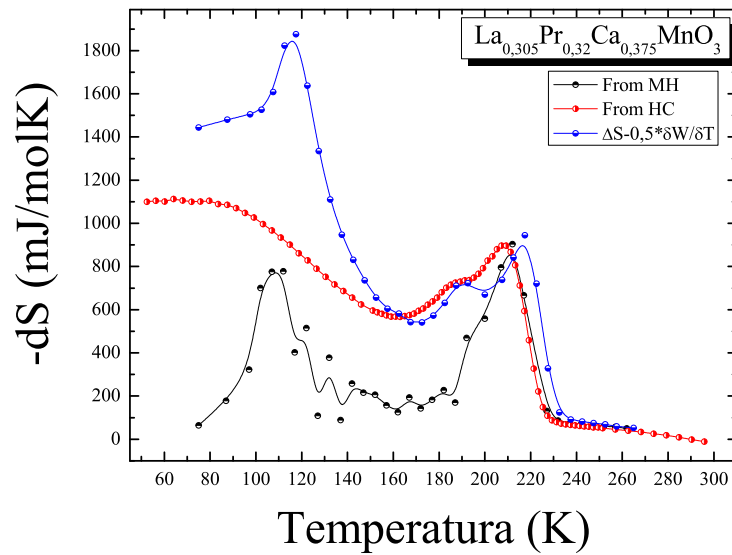


Figura 5.19: Grafico del ΔS , en negro se ve la curva que proviene de las curvas de magnetización a partir de la relación de Maxwell, en rojo la que proviene de integrar calor específico y en azul la curva "corregida" según se propuso en la ecuación 5.4.

Una vez que se obtuvo el trabajo segun la ecuación 5.3, se procedió a realizar la corrección el ΔS según se propuso en la ecuación 5.4. En la figura 5.19 se muestra el resultado que se obtuvo y se compara con las curva obtenidas a partir de la relación de Maxwell y del calor específico.

Esta corrección deja ver el pico que se observa a bajas temperaturas, en ese sentido la corrección pareciera ir en buen camino.

Sin embargo, se observa una gran diferencia de comportamiento entre el resultado de la ecuación 5.4 y la obtenida a partir de las curvas de magnetización por medio de la ecuación de Maxwell para bajas temperaturas. Una posible explicación puede ser debida al comportamiento dinámico del sistema y la gran diferencia que hay en la escala temporal al realizar mediciones de magnetización y de calor específico.

5.4 Análisis térmico diferencial

Como comentamos en la sección 4.2, del capítulo 4, el EMC puede ser medido directamente a partir de un análisis térmico diferencial.

Este método tiene la ventaja de que es posible ver directamente las variaciones de temperatura, de manera rápida sin realizar gran cantidad de cuentas. Sin embargo, el hecho de que no existen en realidad procesos adiabáticos, hace que no sea tan trivial el analizar este tipo de datos.

Vale aclarar algunos términos que usaremos y que podrían llegar a ser confusos. Para empezar, siempre que hablemos de temperaturas en las mediciones o en los gráficos estaremos hablando de la temperatura del baño térmico, en los casos en que hablemos de la temperatura de la muestra, esto será aclarado. Cuando hablemos de variaciones de temperatura ΔT , este será siempre de la muestra (a menos que se aclare lo contrario), siendo $\Delta T = T_m - T_{eq}$. En donde T_m es la temperatura máxima (o mínima) medida de la muestra y T_{eq} es la temperatura de equilibrio entre la muestra y el portamuestras.

Por otro lado, ΔT medido es el que se obtiene directamente a partir de las curvas de ATD. Mientras que el ΔT adiabático corresponde al cambio de temperatura de debido al EMC y será obtenido a partir de

$$\Delta T_{ad} = \left(\frac{C_p + C_m}{C_m} \right) \Delta T_{medido}$$

A continuación se mostraran resultados obtenidos a partir del ATD de las muestras de LPCMO obtenidas utilizando sensores Pt1000 y Cernox, las compararemos entre

si, con resultados obtenidos por otros métodos y, veremos algunas dificultades al respecto.

5.4.1 Análisis térmico diferencial para LPCMO(0.2)

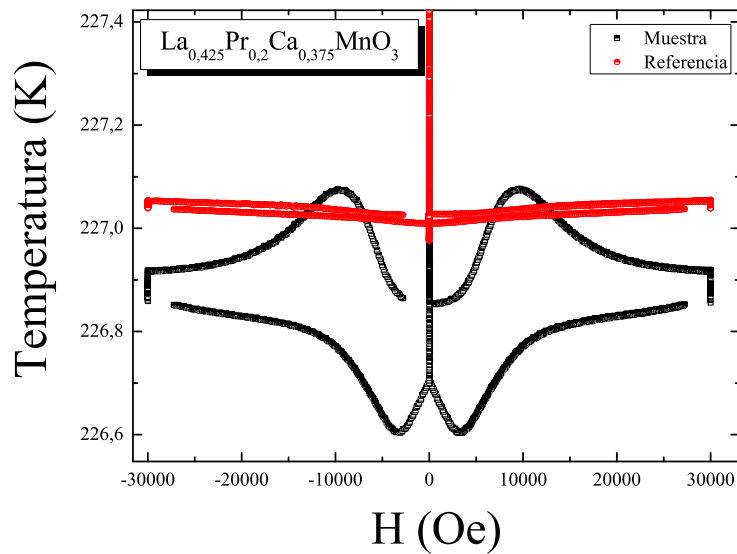


Figura 5.20: La figura corresponde a un medición de LPCMO(0.2), es una curva de temperatura en función del campo. La muestra y la referencia son puestas bajo la acción de un campo magnético que varía, mientras se les mide la temperatura. La curva roja corresponde a la muestra de alúmina (referencia) que no cambia su temperatura con el campo mientras que en la muestra de manganita la temperatura aumenta y luego disminuye.

ATD con sensores Pt1000 En la figura 5.20, vemos como varía la temperatura de una muestra de *LPCMO*(0.2) durante la aplicación de un campo magnético variable. Los dominios en la manganita comienzan a ordenarse en el sentido del campo, a medida que este aumenta. La muestra se satura bajando su entropía, pero aumenta su temperatura para compensarlo. Como el proceso no es realmente adiabático, hay un intercambio de calor debido al contacto térmico que existe entre la muestra y el sensor, al saturarse la muestra comienza a fluir calor entre el porta-muestra y la muestra debido a la diferencia de temperatura. Al ir disminuyendo luego el campo, la muestra comienza a desordenarse nuevamente pero bajando la temperatura para compensar el aumento de entropía.

Las curvas de ATD se realizan partir de las medición mostrada en la figura 5.20. Se toma el valor maximo de temperatura que alcanza la muestra y luego se hace la diferencia con la temperatura de equilibrio sin campo aplicado.

En este caso, lo que se obtiene entonces, es la variación de temperatura de la manganita sin considerar el intercambio de calor con el portamuestras.

Utilizando los sensores Pt1000 y el portamuestras plano (ver seccion 4.2 de capitulo 4. Para las muestras LPCMO(0.2)y LPCMO(0.5), fueron realizadas 30 mediciones a temperaturas de baño térmico entre 52K y 290K con intervalos de entre 10 y 15K si estábamos lejos de la T_C del sistema pero achicándolo a 2.5K al acercarnos.

En la figura 5.21 se muestra el resultado de una curva obtenida para la muestra LPCMO(0.2), cuando el campo aumenta de 0 a 3T. Podemos ver que para temperaturas por debajo de los 200K asi como por encima de 240K la manganita no varía practicamente su temperatura respecto del equilibrio, sin embargo, al acercarnos a la temperatura de transición, comienzan a verse variaciones dando como resultado un pico en el entorno de los 230K.

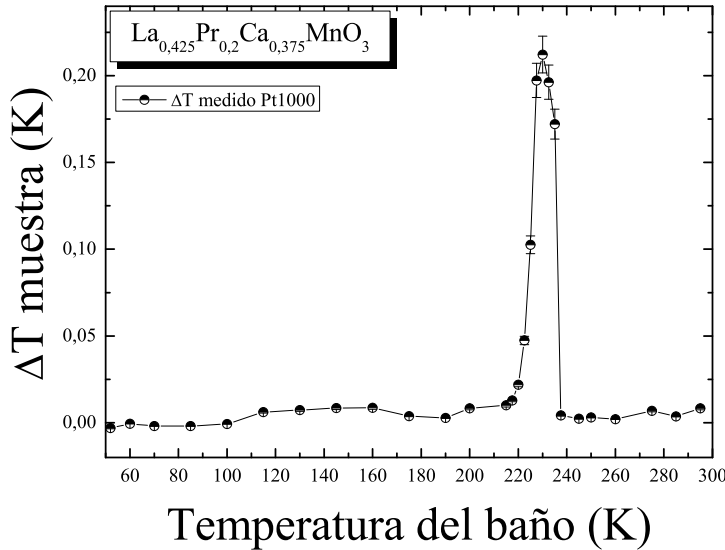


Figura 5.21: Curva de ΔT en funcion de T para una muestra de LPCMO(0.2). La manganita no presenta variaciones significativas de temperatura por debajo de los 200K o por encima de 240K, pero entre estas temperaturas, cercanas a la temperatura de la transición de fase, se produce un aumento abrupto de temperatura, dando como resultado un pico en el ΔT .

Con este ΔT podemos obtener el ΔT_{ad} a partir de la ecuación 4.47,

$$\Delta T_{ad} = \left(\frac{C_p + C_m}{C_m} \right) \Delta T_{medido}$$

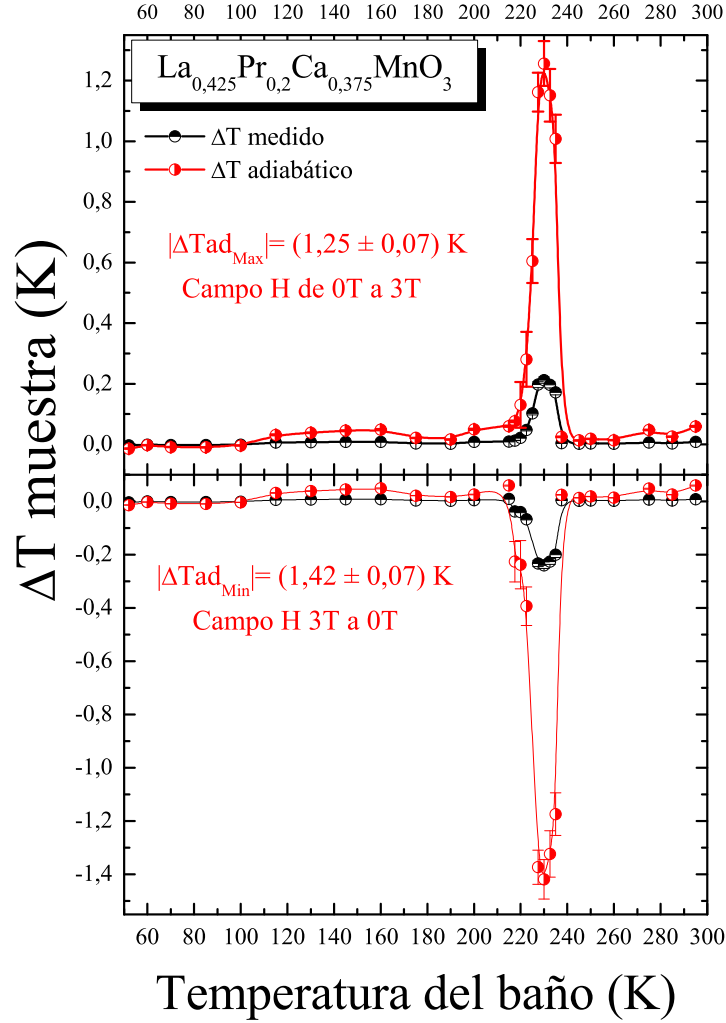


Figura 5.22: Curva de ΔT_{ad} en función de T para una muestra de LPCMO(0.2). Se gráfica también el ΔT a partir del cual se obtuvo la variación adiabática. En el gráfico superior se muestra el aumento de temperatura al aplicar el campo magnético. En el inferior se retira el campo y se observa una disminución de temperatura.

En este caso, el calor específico de la muestra es el que se midió en la sección 5.2 y el calor específico del portamuestras se obtuvo de trabajos anteriores (Habarnau

et al., 2012)).

En la figura 5.22 podemos ver el ΔT_{ad} obtenido. La forma de la curva no cambia, solo sus valores siendo el ΔT medido un 17% del ΔT_{ad} .

La variación máxima se alcanza en $T = 230\text{K}$ cuando el campo que crece o decrece, siendo de 1.25K si el campo aumenta de 0T a 3T pero de -1.41K si el campo disminuye de 3T a 0T . Notando entonces una pequeña asimetría entre el valor máximo y mínimo de ΔT .

ATD con sensores Cernox En la figura 5.23 se muestran los resultados del ATD utilizando los sensores Cernox. En este caso, se calculó directamente el ΔT_{ad} , sin necesidad de hacer uso de la ecuación 4.47 y del calor específico obtenido en el capítulo 4, 4.2, figura A.3.

El método consistió en realizar la medición de ATD bajo la acción del campo magnético y al finalizar, se aplicó un pulso de corriente para calentar el sistema. El cálculo y obtención del ΔT_{ad} se explica en detalle en el apéndice A.2.

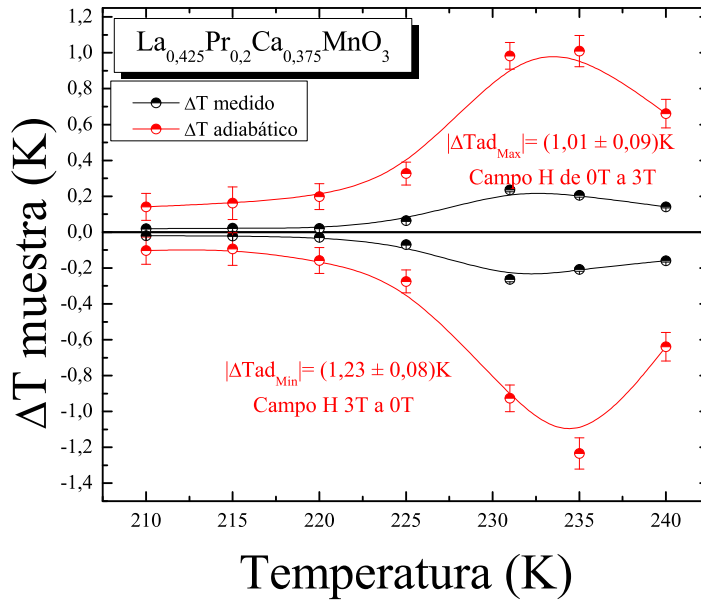


Figura 5.23: Curva de ΔT_{ad} en función de T para una muestra de LPCMO(0.2). Se gráfica también el ΔT medido en las curvas.

En la figura vemos una variación máxima y mínima de ΔT_{ad} de 1K y de

$-1.23K$ respectivamente. Aquí, el ΔT medido corresponde a un 16% del adiabático.

Finalmente, en la figura 5.24, se muestra una comparación de los resultados obtenidos por ATD para la muestra LPCMO(0.2), con ambos sensores. Se observan resultados semejantes entre ambos sensores.

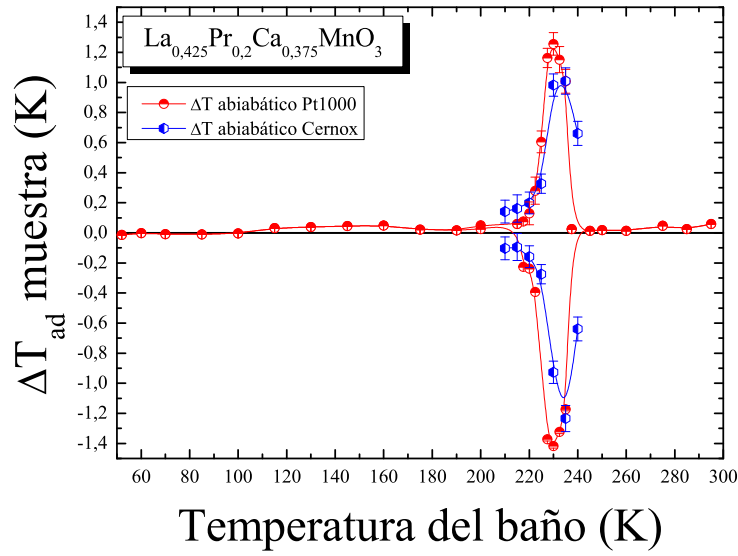


Figura 5.24: Comparación entre curva de ΔT en función de T utilizando sensores Pt1000 y Cernox.

5.4.2 Análisis térmico diferencial para LPCMO(0.5)

Análogamente a lo realizado para la muestra LPCMO(0.2), mostramos en la figura 5.26 el ATD realizado con los sensores Cernox. En este caso, la variación de temperatura es muy pequeña, un orden de magnitud mas chica comparada con la muestra anterior. Y no se ve un aumento significativo al realizar el cálculo del ΔT_{ad} .

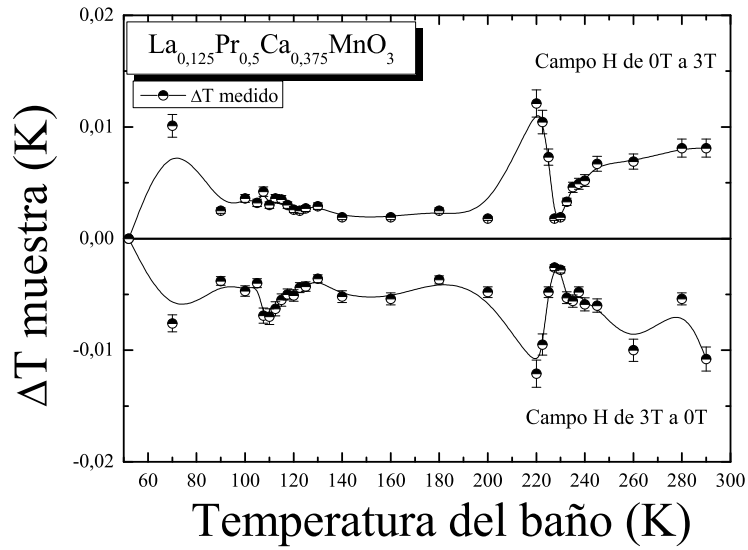


Figura 5.25: Curva de ΔT en función de T para una muestra de $\text{LPCMO}(0.5)$.

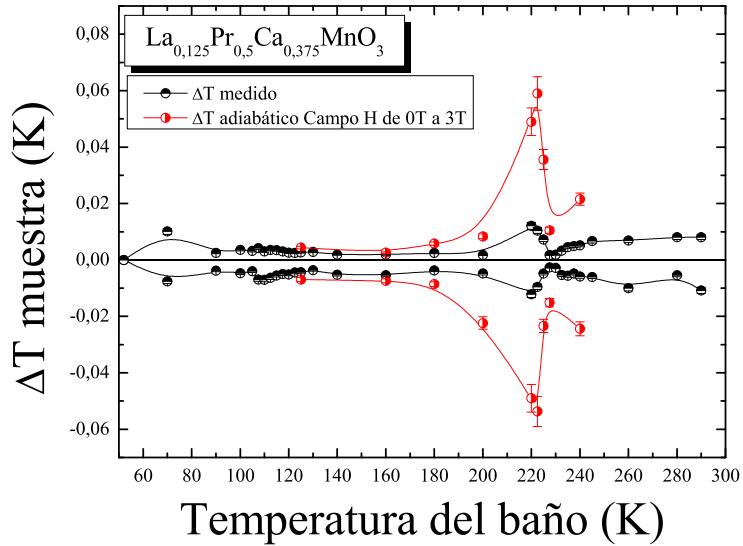


Figura 5.26: Comparación entre las curva de ΔT y ΔT_{ad} en función de T para una muestra de $\text{LPCMO}(0.5)$.

5.4.3 Análisis térmico diferencial para LPCMO(0.32)

En este caso, mostramos el resultado obtenido para la muestra LPCMO(0.32). En la figura 5.27 vemos un incremento del ΔT cerca de $210K$ en donde hay un máximo. Luego comienza a producirse un descenso para comenzar a crecer nuevamente a un máximo de menor valor que el anterior en $105K$. Estas variaciones máximas se encuentran cerca de las temperaturas marcada en la figura 5.8 como T_{C1} y T_{C2} . Viéndose un comportamiento de la curva similar al que pudo observarse en la curva de ΔS obtenida a partir de curvas de magnetización.

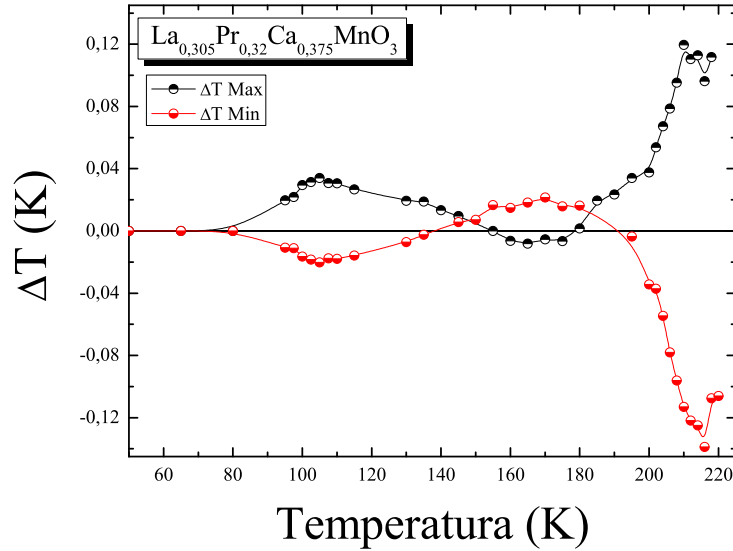


Figura 5.27: Curva de ΔT en función de la temperatura para una muestra de LPCMO(0.32).

5.5 Sumario

En este capítulo hemos presentado tres muestras distintas de $\text{La}_{0.625-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ para distintas concentraciones de Pr . Realizando un estudio del EMC que abarca todas las zonas que se diferencian en el diagrama de fases visto en 2.3. Encontrándonos con comportamientos muy distintos según la zona del diagrama de fases en la cual se encuentren. Al mismo tiempo, comparamos los distintos métodos por los cuales se estudio el EMC, los cuales no coincidieron resultado para el caso de la muestra LPCMO(0.32), así mismo hemos tenido que realizar algunas consideraciones para

explicar el motivo de esta discrepancia. En las demás muestras vimos que ambos métodos indirectos son igual de buenos.

LPCMO(0.2): Esta muestra presenta un comportamiento similar por cualquiera de los tres métodos utilizados para caracterizar el EMC. Presenta un valor máximo alrededor de la temperatura en la que se observa la transición PM-FM. Al realizar los cálculos de ΔS nos encontramos con que el valor máximo llega a ser 1349 mJ/molK si realizamos el calculo de entropía a partir de mediciones de magnetización. Mientras que al realizarlo por medio de las mediciones de calor específico trepa a 1322 mJ/molK . En este caso ambas técnicas coinciden en forma y valor máximo.

Al observar el EMC a partir de curvas de ATD, ocurre algo similar. Vemos un pico máximo cerca de la T_C con un ΔT_{adMax} de $1.25K$.

LPCMO(0.5): Este material, al igual que la muestra *LPCMO(0.2)* tiene un comportamiento similar si estudiamos el EMC a partir de medidas de magnetización o de calor específico. Esta muestra presenta dos máximos, uno cerca de la T_{CO} con $\Delta S_{MH} = 69 \text{ mJ/molK}$. El otro en la zona donde el sistema se vuelve AF $\Delta S = 16 \text{ mJ/molK}$ si miramos la curvas obtenidas a partir de magnetización. Los valores obtenidos por medio del calor específico son 92 mJ/molK cerca de la T_{CO} y 35 mJ/molK en la zona AF. Estos valores son casi dos ordenes de magnitud mas chicos que lo obtenidos para la muestra *LPCMO(0.2)*.

Esta diferencia, toma valor significativo también al realizar análisis térmico diferencial. Los valores de ΔT_{ad} que se obtuvieron son un orden de magnitud menor que los obtenidos para las otras dos muestras.

LPCMO(0.32): Finalmente la muestra *LPCMO(0.32)*, tiene un comportamiento distinto a las anteriores. Debido a la existencia de la separación de fases notamos que los resultados obtenidos a partir de calor específico o de magnetización no coinciden plenamente. Al llegar a la temperatura que hemos llamado T_{C1} las curvas obtenidas parecen coincidir en el máximo llegando en ambos casos cerca de 904 mJ/molK o de 910 mJ/molK según se hayan obtenido por curvas de magnetización o de calor específico respectivamente. Sin embargo, a partir de ahi el comportamiento es diferente. Hemos visto que esto podría estar asociado al hecho de que al utilizar la relación de Maxwell para hacer el cálculo con las curvas de magnetización no tuvimos en cuenta que el sistema no se halla en equilibrio, indicio

dado por las curvas de histéresis. Se propuso un modelo que tuviese en cuenta lo anterior, y se realizó la corrección, que deja ver el siguiente pico observado pero tiene otro comportamiento para bajas temperaturas. Lo cual creemos, puede ser debida al comportamiento dinámico del sistema y la gran diferencia que hay en la escala temporal al realizar mediciones de magnetización y de calor específico.

Por último, comparando los valores obtenidos de ΔS para el EMC, vemos que la muestra *LPCMO*(0.2) es la que mayor cambio tiene, durante la transición PM-FM. Seguida por *LPCMO*(0.32) en la T_{C1} . Mientras que la muestra *LPCMO*(0.5) no tiene un cambio significativo con las otras dos. Estos valores se hallan en concordancia con valores reportados en la bibliografía para otros sistemas similares. (Chen et al., 2003; Morelli et al., 1996).

Los métodos de observación no ofrecen discrepancias si estudiamos sistemas en los cuales no se observa histéresis o esta es casi inobservable como ocurre para las muestras *LPCMO*(0.5) y *LPCMO*(0.2). Sin embargo en un sistema con separación de fases o con histéresis debe tenerse especial cuidado al elegir el método.

6

Efecto magnetocalórico en $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$

Entre las manganitas del tipo perovskita, es interesante destacar que cuando se las compara con el Gd y otros materiales candidatos para la refrigeración magnética, son convenientes de preparar por su menor costo. Poseen una histéresis térmica y magnética más pequeña que cualquier aleación basada en tierra rara y metal de transición 3d (Phan y Yu, 2007). La temperatura en la cual se produce el mayor valor del efecto magnetocalórico puede ser "ajustada" en un amplio rango de temperaturas, lo cual es benéfico para la refrigeración magnética a distintas temperaturas.

La elección del material que fue sintetizado en el capítulo 3, sección 3.2 es un avance en esta dirección.

En el capítulo anterior se vio que, entre las manganitas de la misma familia, la que tiene una transición PM-FM es la que mayor EMC presentaba. Al mismo tiempo, los métodos de observación para ese sistema no arrojan diferencias en los resultados.

Se buscó un material con pronunciado efecto magnetocalórico. En este capítulo mostraremos los resultados obtenidos.

6.1 Efecto magnetocalórico en $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$

De manera de poder verificar que las manganitas sintetizadas en el capítulo 3 sección 3.2 fuesen las deseadas se realizaron mediciones de difracción de rayos x, comparándolas con estructuras reportadas correspondientes a $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$.

Luego se realizaron mediciones de magnetización en función de la temperatura, obteniéndose la temperatura T_C del material. Finalmente se midió el EMC a partir de curvas MH y ATD.

6.1.1 Caracterización estructural

Con el material obtenido al finalizar el proceso de síntesis se realizaron mediciones de difracción de rayos X para poder obtener la estructura de la manganita. En la figura 6.1 se muestra un difractograma obtenido para la muestra de LSMO(0.12). Con el cual luego se realizó un refinamiento Rietveld para obtener la estructura del material.

Los valores que se utilizaron al inicio corresponden a la ubicación del La/Sr en

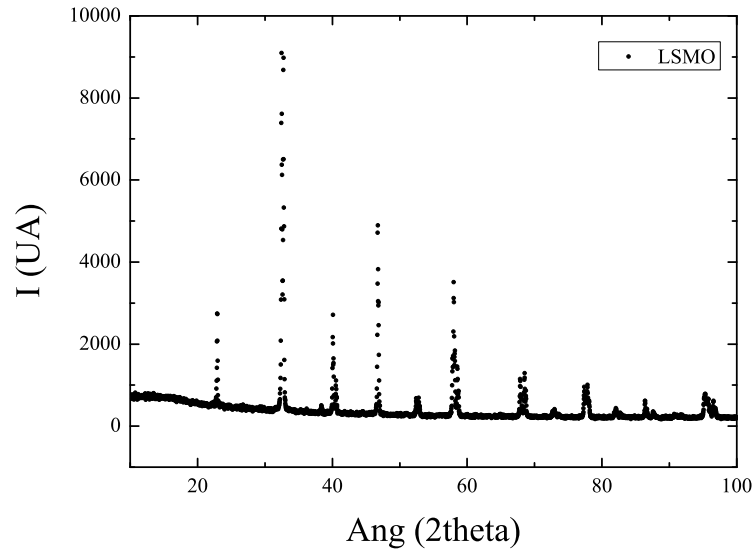


Figura 6.1: Difractograma de polvo de LSMO(0.12).

$(0,0,3/4)$, el Mn en $(0,0,0)$ y el átomo de O en $(x,x,1/4)$. Luego del refinamiento se obtuvo una estructura romboédrica R3-C con parámetros de red $a = b = (5.517747 \pm 0.000002)\text{\AA}$ y $c = (13.350116 \pm 0.000003)\text{\AA}$. Valores que es posible ver en la tabla 6.1, junto con el factor R_{exp} que refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción (conteo estadístico), R_{wp} que muestra el progreso del refinamiento, ya que contiene la función residuo que está siendo minimizada durante el refinamiento Rietveld y la bondad del ajuste GoF

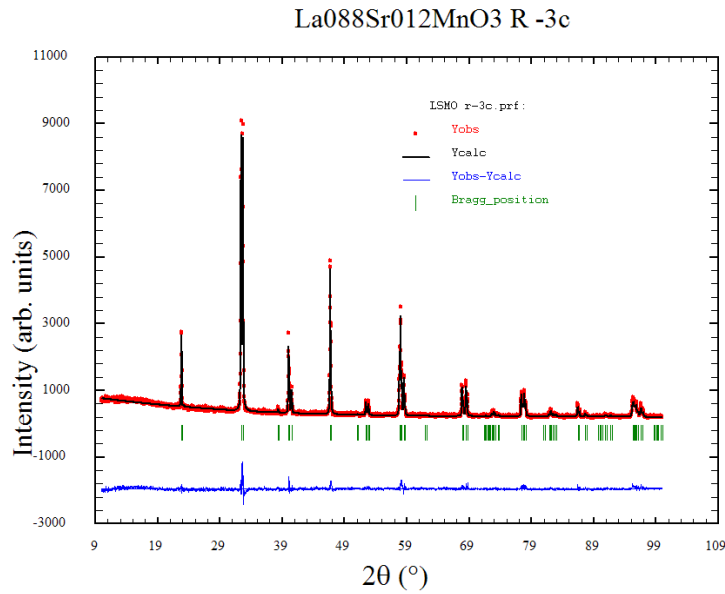


Figura 6.2: Ajuste por medio del método de Rietveld del difractograma de polvos obtenido para la muestra LSMO(0.12). Los puntos rojos corresponden al difractograma observado experimentalmente. En negro se ve el calculado por medio de Rietveld y en azul la curva diferencia entre estas dos. Las posiciones de los picos de Bragg están señaladas por las líneas verdes.

(χ^2) (McCusker et al., 1999).

La estructura cristalina obtenida para la manganita sintetizada no es la esperada

x	a (Å)	c (Å)	R_{wp}	R_{exp}	GoF
0.12	5.517747 ± 0.000002	13.350116 ± 0.000003	7.43	5.01	1.5

Tabla 6.1: Parámetros de red obtenidos para la el LSMO(0.12). La estructura obtenida es del tipo romboédrica.

según el diagrama de fases de la figura 3.10 y la 2.4, en este caso, debido al porcentaje de estroncio utilizado, deberíamos haber encontrado una fase ortorrombica.

En el trabajo que presenta Kawano *et al* (Kawano et al., 1996b) se encuentran una serie de manganitas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ para $x \leq 0.17$, a las cuales, por medio de difracción de neutrones, se les analiza la estructura cristalina. En este trabajo observaron fases ortorrombica y sucesivas transiciones de fases estructurales para

$x = 0.125$, pero la fase romboédrica no es posible verla hasta concentraciones de $x = 0.17$. Sin embargo, para temperaturas altas, existe una posible transición ortorrómbica-romboédrica para concentraciones $x = 0.12$. En la figura 6.3 (a) se muestra el diagrama de fases de temperatura en función de concentración de estroncio y la fase cristalina.

Por otro lado, en el trabajo de Mitchel *et al* (Mitchell et al., 1996) se realiza un estudio exhaustivo de la estructura cristalina de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ en función de la concentración de estroncio para muestras sintetizadas bajo distintas presiones de O_2 durante el proceso de fabricación.

En este trabajo encontramos que para una concentración de Sr $x = 0.12$ se observa una estructura romboédrica si la muestra fue sintetizada a una presión de O_2 de 1 atmósfera. En la figura 6.3(b) se ve el diagrama en de presión de oxígeno en función de la concentración. En estos trabajos, entre las muestras analizadas, difieren el

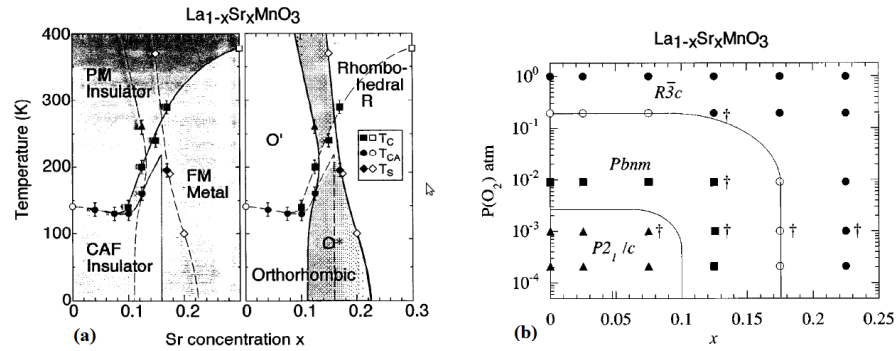


Figura 6.3: Diagramas tomados de las referencias (Kawano et al., 1996b) y (Mitchell et al., 1996) respectivamente.

proceso de síntesis por el cual fueron obtenidas (Kawano et al., 1996a).

En nuestro caso, la técnica de Liquid-Mix no controla factores como la presión. Durante la síntesis la mezcla estuvo siempre a presión atmosférica. Quizás esta síntesis pueda favorecer a que los nanomateriales caigan en fases estables de alta temperatura, en lugar de ir a las que se ven en el diagrama de fases.

6.1.2 Caracterización magnética y termodinámica

Durante la caracterización estructural, vimos que la estructura cristalina esperada para esta concentración de estroncio no fue la que se formó finalmente. Obtenida la estructura, analizaremos el comportamiento magnético y termodinámico.

Para poder determinar la T_C se realizaron mediciones de magnetización en función de la temperatura para la muestra LSMO(0.12). En la figura 6.4 se muestra una curva MT y en el inset de la misma la curva dM/dT a partir de la cual se determina la temperatura de transición.

Observamos que la T_C medida tampoco corresponde a la esperada según el diagrama de fases de la figura 6.3(a).

Por otro lado, en el reporte realizado en la referencia (Urushibara et al., 1985) la T_C se encuentra alrededor de los $200K$ mientras que la obtenida a partir de la curva dM/dT se halla cercana a los $287K$.

Esta temperatura, sin embargo, concuerda con la que se encuentra en el diagrama de fases de la figura 6.3(b) para una estructura romboédrica. Lo cual coincide con los resultados obtenidos luego de realizar el refinamiento por el método de Rietveld. En este caso, el hecho de que se formase esta fase nos condujo a tener una mayor temperatura de transición. Por lo tanto, el EMC lo tendremos mas cerca de la temperatura ambiente.

Finalmente, observamos que la manganita sintetizada tiene una transición PM-FM en $287K$, con lo cual, tendremos que ver una única zona cercana a la T_C con un pico debido al EMC.

Otra magnitud que vimos es de importancia para la caracterización del EMC es el calor específico. En este caso se realizaron mediciones de HC aplicando un campo de $3T$ y sin campo magnético.

En la figura 6.5 se puede como es la dependencia del calor específico con la temperatura y con el campo aplicado.

A simple vista, notamos que tiene, como era de esperarse, un pico cerca de $T = 290K$, este pico esta en concordancia con el hecho de que a esa temperatura hay una transición de fases.

Por otro lado, entre $230K$ y $160K$ hay un pequeño cambio en la pendiente de la curva. Este cambio probablemente nos va dar un aporte importante en la curva de ΔS .

6.1.3 Efecto magnetocalorico

Para determinar el EMC en esta manganita, de manera similar a la realizada en el capitulo 5 se realizaron mediciones de magnetización en función del campo magnético para luego, a partir de la relación de Maxwell y la ecuación 4.50, pudiese describirse el EMC.

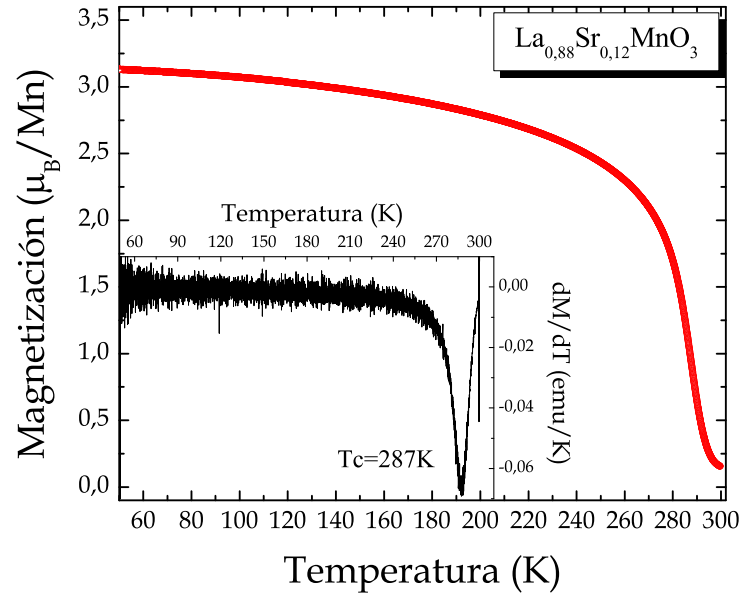


Figura 6.4: Magnetización en función de la temperatura de polvo de LSMO(0.12) sintetizado. En el inset se calcula la T_C a partir de $\frac{dM}{dT}$.

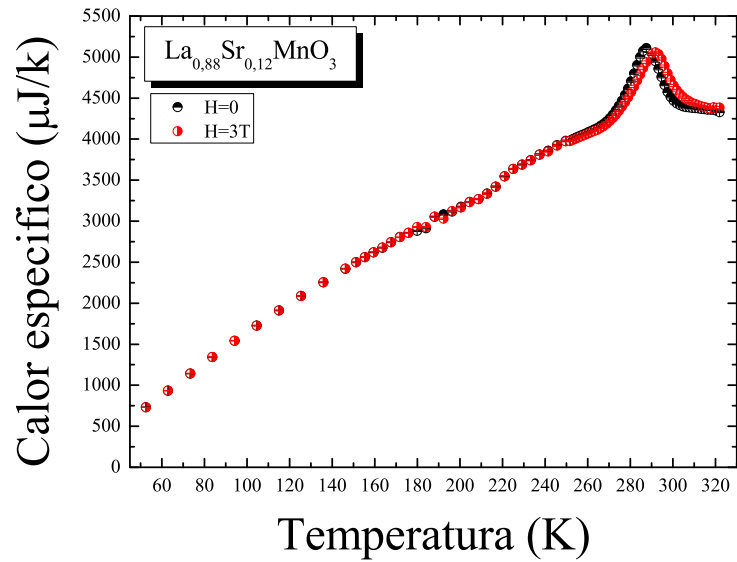


Figura 6.5: Calor específico para la muestra LSMO(0.12)

Las mediciones se realizaron entre 150K y 350K , con intervalos de 10K si nos hallábamos lejos de la T_C , pero achicándolo a 2.5K al acercarnos a la misma.

ΔS a partir de curvas de magnetización Las mediciones de las curvas magnetización en función del campo fueron realizadas en el magnetometro VSM. Con las curvas obtenidas, se resolvió la ecuación 4.50. En este caso, además de calcular el ΔS para el mayor campo aplicado, también se calculó para campos menores, obteniendo así las curvas de ΔS que se muestran en la figura 6.6.

Podemos observar que la variación de entropía máxima varía de acuerdo al campo aplicado, a mayor campo tenemos un ΔS mayor. Pero siempre en la misma temperatura, la cual corresponde a la T_C

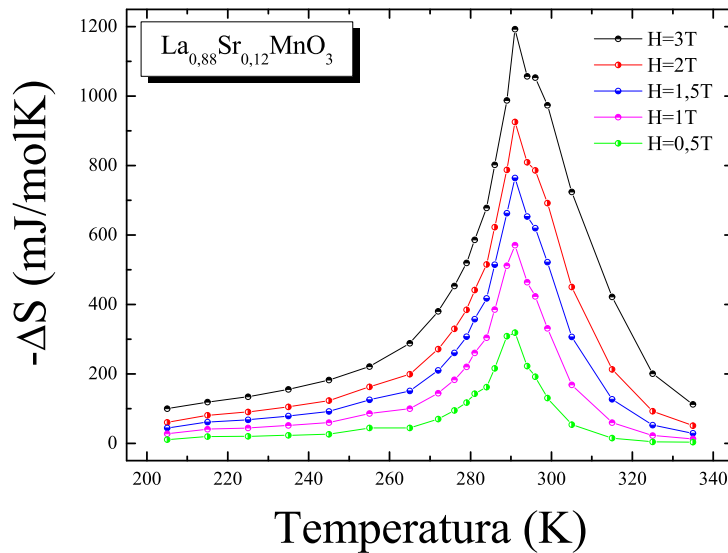


Figura 6.6: Curvas de ΔS para distintos campos H . El ΔS es mayor conforme aumenta el campo magnético, pero siempre se halla en el mismo punto correspondiente a la T_C .

ΔS a partir de calor específico A partir de las curvas de calor específico también se obtuvo el ΔS que se muestra en la figura 6.7.

En esta figura observamos el pico del EMC correspondiente a los 287K como el que se obtuvo a partir de las curvas MH. Sin embargo, aparece un pico que se hace mínimo cerca de los 190K , esta es la zona en la que vimos en la curva de calor

específico que se observaba un cambio de pendiente.

Este pico no se observa en la curva de ΔS obtenida con las mediciones de magnetización.

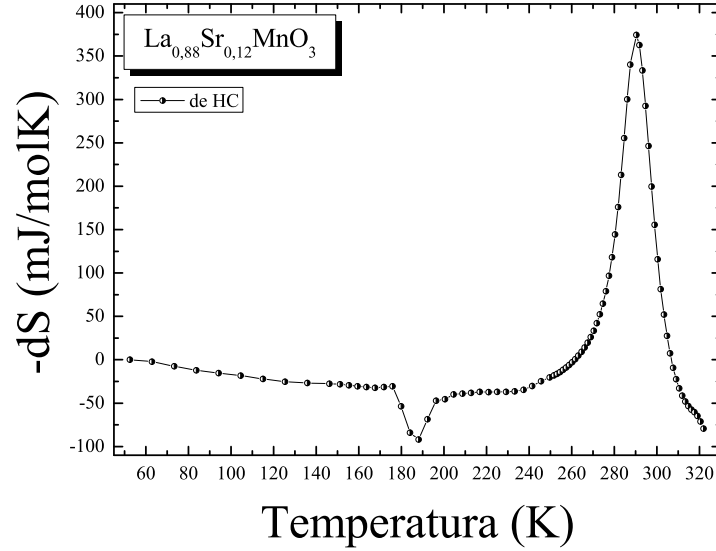


Figura 6.7: Curva de ΔS calculada a partir del calor específico.

ΔS medido por Análisis Térmico Diferencial De la misma manera que se realizó en los casos anteriores del capítulo 5, se realizó un análisis térmico diferencial. Estas mediciones realizaron en el Versalab, con un campo variable de hasta $3T$. En la figura 6.8 se muestra una medición de ATD. En la misma se distinguen 3 picos. El primero y el segundo corresponde al ΔT debido al EMC por la aplicación del campo. El último, un poco mas pequeño, corresponde al calentamiento por efecto Joule, realizado para poder calcular, con este dato el ΔT_{ad} . En este camino, como no hemos determinado el calor específico del sistema portamuestra total, una manera simple de realizar esto puede ser determinar la constante de conductividad térmica del sistema muestra-portamuestra a partir de información conocida y controlada. El detalle del cálculo se podrá ver en el apéndice A.2.

El cambio de temperatura adiabático máximo se muestra en la figura 6.9. Podemos ver que a medida que aumenta la temperatura del baño térmico, se produce un incremento en el ΔT . La variación de temperatura máxima llega a ser de $1.93K$ en $291K$, valor muy próximo a la temperatura de transición. Mientras que en el

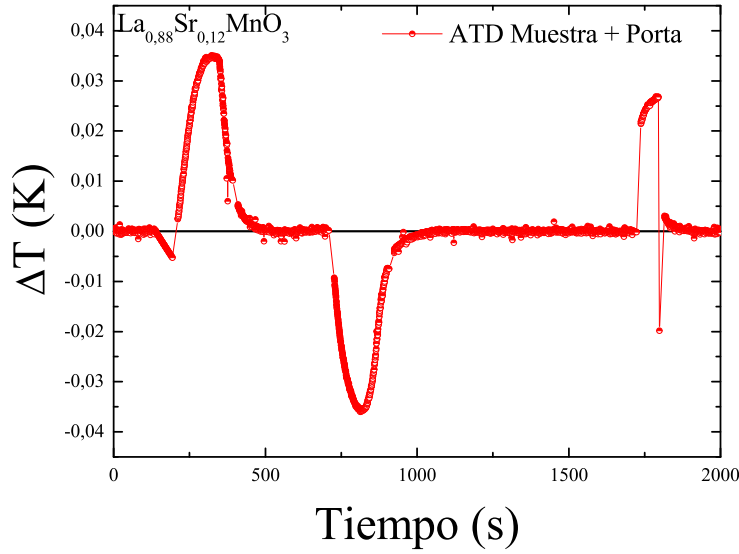


Figura 6.8: Curva de ATD para la muestra LSMO(0.12)

descenso, la variación máxima de temperatura (en valor absoluto) es un poquito mayor llegando a $2.5K$.

Para realizar el cálculo de ΔT_{ad} hemos dicho anteriormente, es necesario discriminar las componentes que interfieren en el intercambio de calor durante la aplicación del campo por el simple hecho que el proceso no es realmente adiabático.

6.1.4 Comparaciones

Para finalizar, en la figura 6.10, vemos un gráfico en que se compara el EMC obtenido a partir de medidas de calor específico, a partir de las curvas de magnetización en función del campo, y por análisis térmico diferencial.

En los tres casos, para las temperaturas medidas, vemos un pico pronunciado que alcanza su máximo en la temperatura de transición. Coincidiendo aproximadamente entre si.

En la curva obtenida a partir de calor específico aparece un mínimo $188K$ que no se observa a partir de las curvas de magnetización en función del campo.

Los valores máximo alcanzados para la curva de ΔS obtenido a partir de curvas de calor específico es de 374 mJ/molK mientras que para la obtenida a partir de

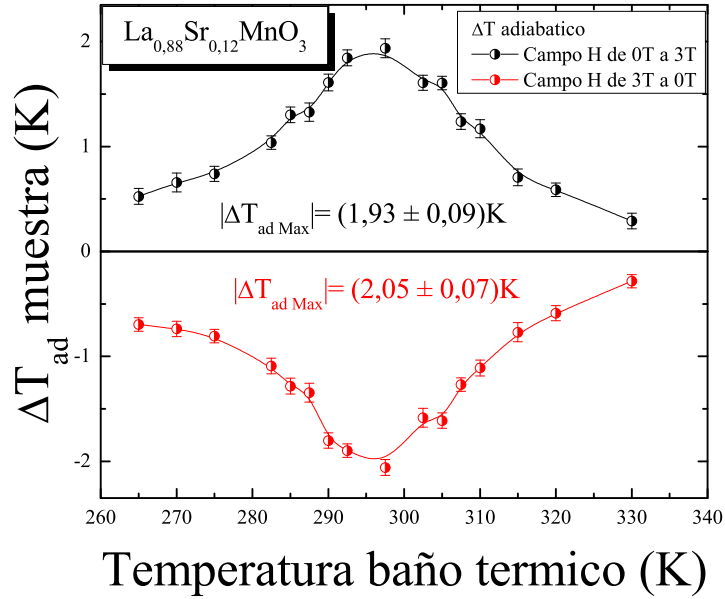


Figura 6.9: Curva de ΔT_{ad} .

curvas MH llega a 1100 mJ/molK . Este último valor es el que puede encontrarse en la bibliografía para este tipo de manganitas (Guo et al., 1997; Phan et al., 2004; Phan y Yu, 2007).

En resumen, se ha sintetizado $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$ con la expectativa de utilizarlo en refrigeración magnética. El método utilizado fue de Liquid-Mix, la cantidad de Pr fue elegida según los diagramas de fases reportados, para obtener una temperatura de transición cercana a la ambiente. Esto, como se vio en el capítulo 5, dará un EMC pronunciado cerca la T_C .

Con este proceso de síntesis se obtuvo el material deseado, pero con una estructura cristalina distinta a la reportada en la bibliografía. Como consecuencia se vio elevada la temperatura de cambio de fase, acercándose mas a la temperatura ambiente.

La estructura cristalina se obtuvo a partir de DRX y luego se realizó un refinamiento Rietveld obteniéndose como resultado una fase romboédrica con parámetros de red $a = b = 5.517747$ y $c = 13.350116$.

La caracterización magnética se realizó por medio de curvas de magnetización en función de la temperatura y del campo, éstas ultimas fueron utilizadas para calcular el EMC a partir de la ecuación 4.50.

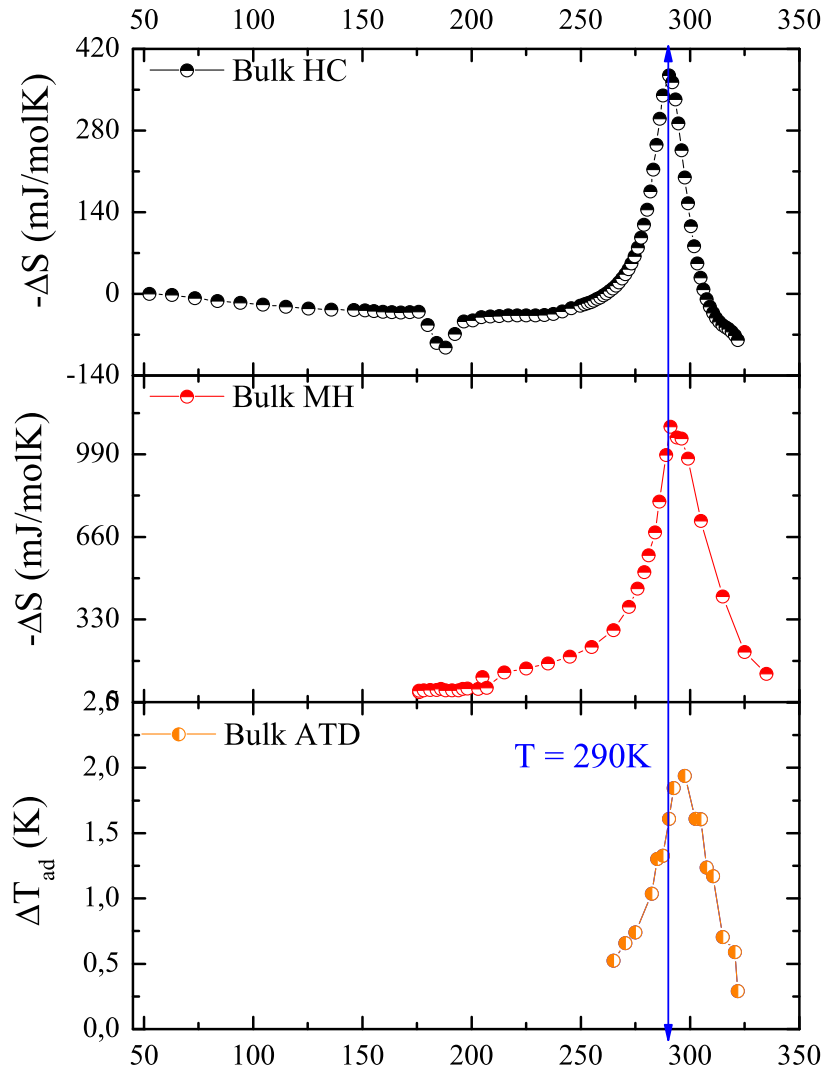


Figura 6.10: Curvas de ΔS obtenidas a partir de mediciones de magnetización y la relación de Maxwell, junto con calor específico para el bulk y análisis térmico diferencial.

Se observó EMC a partir de las medidas de magnetización y de calor específico obteniendo el mismo comportamiento en ambos casos. El ΔS_{max} obtenido se encuentra en 1100 mJ/molK para un campo de $3T$. Este valor, es bastante menor al obtenido en otros materiales cuya temperatura de transición se encuentran cerca

de la temperatura ambiente (Bruck et al., 2007), pero que resultan mucho mas costosos que las manganitas.

Por último, se realizaron medidas de análisis térmico diferencial, dando como resultado un ΔT_{ad} máximo de $1.93K$ y un mínimo de $2.5K$.

7

Efecto Magnetocalórico en películas de $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$

Los estudios de EMC que hemos realizado anteriormente han sido sobre el bulk de la manganitas. Pero para la posible aplicación de la tecnología de la refrigeración magnética a nivel de la micro escala es necesario realizar estudios sobre otras geometrías.

En el capítulo 3 se sintetizó la manganita de $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$ (LSMO) estudiada en el capítulo anterior. Con este material se realizó un blanco y se crecieron películas delgadas de LSMO sobre un sustrato de silicio (Si), el cual contiene en la superficie una capa de óxido de silicio (SiO_2). Esta es una capa amorfa cuya función es ser aislante eléctrico. En este capítulo realizaremos estudios del EMC sobre estas películas.

7.1 Caracterización magnética, morfológica y estructural de los films

Para caracterizar la película obtenida, se realizaron estudios de magnetización en función de la temperatura y del campo magnético, difracción de rayos X, microscopía de fuerza atómica y microscopía electrónica de barrido. Mostraremos a continuación resultados acerca del estudio del EMC en películas de $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$.

7.1.1 Estructura y morfología del film

Estructura cristalina: La caracterización estructural de la película se realizó a partir de difracción de rayos X. Debido a que la profundidad de penetración de los rayos X sobre la superficie puede ser mayor el espesor de la película. en este caso se aplica la geometría de ángulo rasante (Lim et al., 1987).

Se utilizó un Difractómetro de Rayos X Panalytical Empyrean ubicado en el Laboratorio de Difracción de Rayos X (LDRX) del Departamento de la materia condensada en el CAC, CNEA.

Los difractogramas del film fueron comparados con los obtenidos para el polvo con el que se realizó la pastilla utilizada como blanco. En la figura 7.1 se muestra el difractograma del film de LSMO(012), en la misma figura, se puede observar el patrón de difracción del polvo.

La estructura del film obtenida presenta algunas diferencias con el patrón de la

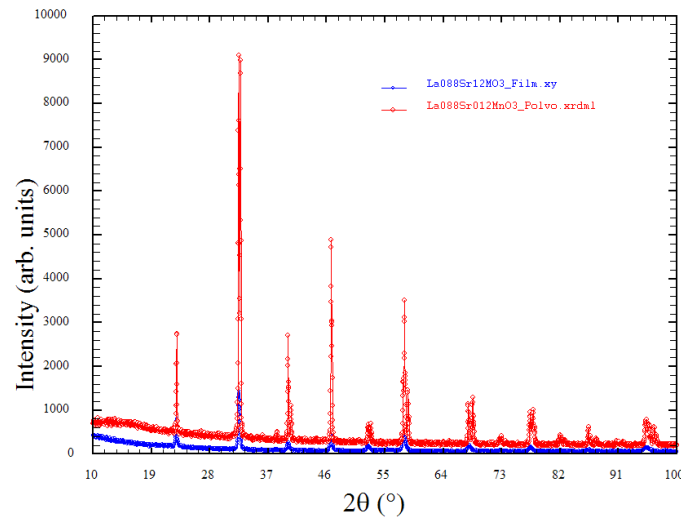


Figura 7.1: Comparación entre el difractograma obtenido para el el film LSMO/Si/SiO₂ y para el polvo de LSMO(012). En el caso del film los difractogramas se obtuvieron por medio de incidencia rasante.

muestra bulk. En la figura 7.2 vemos un acercamiento de la zona del difratograma que se halla entre $2\theta = 30^\circ$ y $2\theta = 55^\circ$. Donde se pueden ver indicados los picos de Bragg en el patrón de difracción.

Para todos los ángulos, en particular en la zona a la cual se ha hecho el acercamiento,

hay una reflexión que se ve en el bulk y no se ve en el film.

Esto podría deberse a que el material, al ser depositado sobre el sustrato, cambió su estructura ó bien, que los granos depositados en el film han adquirido algún tipo de orientación al ir creciendo. Lo primero se debe a las condiciones del deposito, por ejemplo temperatura de calentamiento del blanco o forma de la pluma. En el segundo caso, el hecho que los granos pudiesen crecer con alguna orientación, se debe al sustrato sobre el cual se realizó el deposito.

Para intentar determinar la estructura en la cual creció el film analizaremos tres

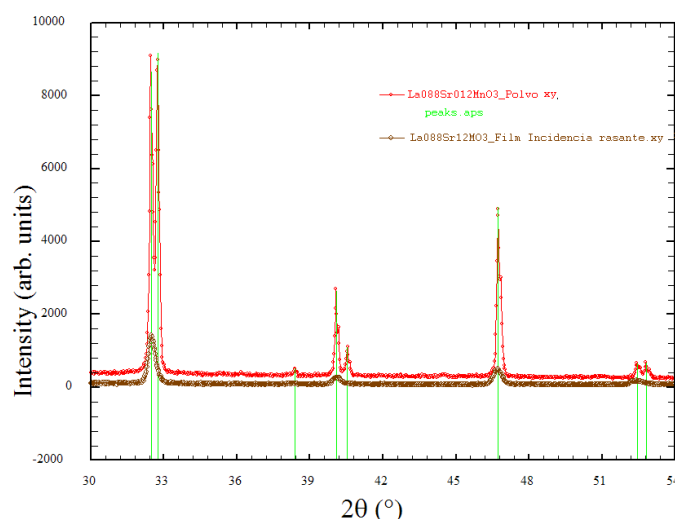


Figura 7.2: Acercamiento de la zona del difractograma de la figura 7.1 que se halla entre $2\theta = 30^\circ$ y $2\theta = 55^\circ$. El difractograma en color rojo corresponde al polvo, mientras que el film se ve en color marrón. Las reflexiones de Bragg de la estructura del LSMO(012) se señalan con la linea verde.

posibles estructuras y compararemos los difractogramas teóricos con el obtenido para la película.

Las estructuras que tendremos en cuenta serán la romboédrica obtenida a partir del ajuste de Rietveld del blanco (6), una estructura ortorómbica ($Pnma$) y una cúbica obtenida para muestras deficientes en oxígeno estudiadas en Suescun *et al* (Suescun *et al.*, 2008). En la figura 7.3 se presentan las partes mas determinantes de la comparación entre las diferentes estructuras.

En esta figura, vemos a la izquierda las tres estructuras entre $2\theta = 30^\circ$ y $2\theta = 55^\circ$,

de manera similar a la figura 7.2, a la derecha un acercamiento de la reflexión que se encuentra en $2\theta = 38.5^\circ$. Esta última, aparece en las estructuras R y O pero no lo hace en la C. Por otro lado, vemos que mientras la romboedrica tiene dos reflexiones muy cerca para un ángulo, la cubica solo tiene una. Esto nos da un indicio de que quizás la fase que creció en el film corresponda a una estructura cúbica, llamativamente distinta a la estructura del blanco que se utilizó para crecer el film.

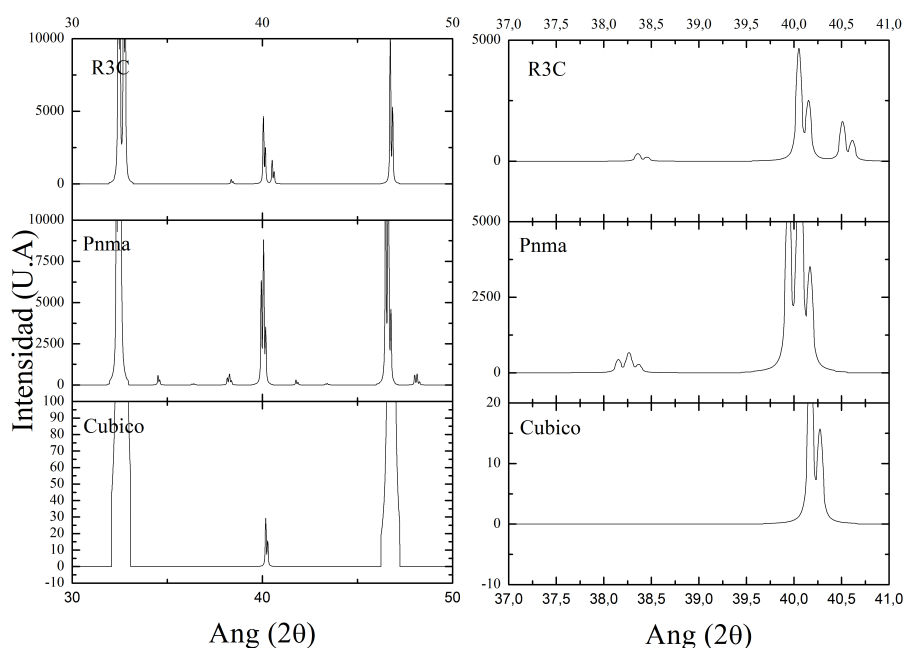


Figura 7.3: Comparación teórica de estructuras R-3C, Pnma y cubica.

Morfología y topografía Una vez que caracterizamos el film por DRX, procedimos a estudiar la superficie de la película. Para ello usamos imágenes de la muestras tomadas en el microscopio electrónico de barrido (SEM) Philips EM 301 que se encuentra en el Centro de Microscopías Avanzadas (CMA) en la FCEyN de la UBA.

En la figura 7.4 se muestra una imagen obtenida por SEM. Podemos observar una superficie que no es uniforme, con muchos granos dispersos en forma, tamaño y orientación. El tamaño del grano mas pequeño tiene $67nm \pm 20nm$ mientras que el mas grande se halla en $140nm$.

Esperábamos que el film no fuese uniforme y sea policristalino porque la estructura del Si difiere mucho de la de la manganita obtenida.

Tomando una imagen de SEM del material de canto, se midió el espesor del film, el cual tiene $160nm \pm 20nm$.

Para finalizar con la caracterización de la superficie, realizamos medidas de

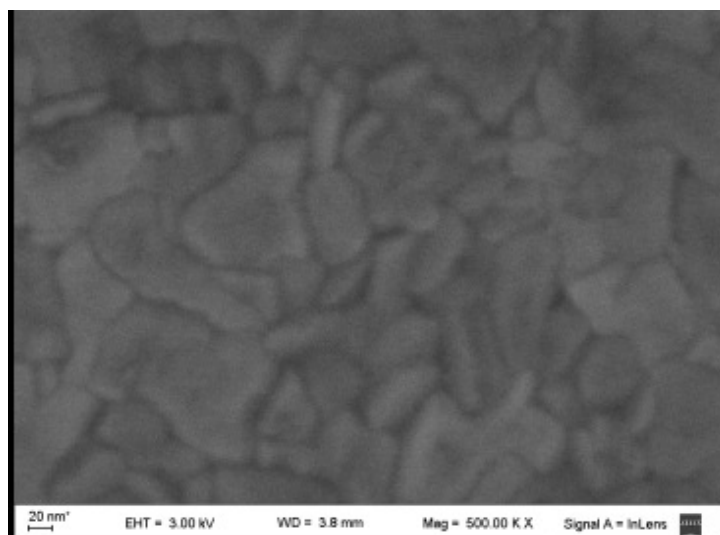


Figura 7.4: Micrografía obtenida por microscopia de barrido electrónico. Se puede ver una superficie con granos, el tamaño tiene mucha dispersión. El tamaño de los mismos se encuentra entre $140nm$ y $67nm$.

topografía por medio de un microscopio de fuerza atómica (AFM) marca NT-MDT modelo SOLVER P740H-Pro en modo tapping.

Una de la imágenes obtenidas se puede ver en la figura 7.5. En esta imagen también observamos una superficie granulada y dispersa en tamaño, en concordancia con la imagen vista por SEM. La rugosidad es de $128nm$ con un fondo de $18.5nm$.

En este caso, el tamaño de grano se halla en $140nm \pm 80nm$.

7.1.2 Caracterización magnética

Para caracterizar el film magnéticamente se realizaron mediciones de magnetización en función de la temperatura a distintos campos y, en función del campo para distintas temperaturas. Las mediciones con campo magnético se realizaron todas con campo paralelo a la superficie del film. Las curvas MT se realizaron para campos de $0.5T$ y $2T$. El barrido de temperaturas fue desde la temperatura

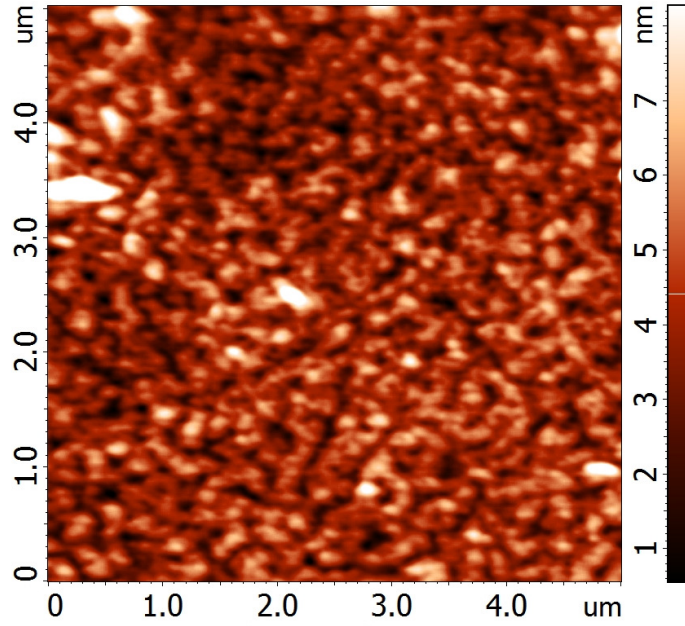


Figura 7.5: Imagen de la superficie del film obtenida por medio de AFM.

ambiente hasta la temperatura mínima que alcanza el VSM ($50K$). Para realizar la medición de magnetización, se aplicó el campo y luego se procedió a disminuir la temperatura del film. Para ambos campos las mediciones resultaron similares, alcanzando valores de magnetización de saturación de igual valor, como se puede ver en la figura 7.6. Sin embargo entre mediciones que tienen distinto campo, se puede ver que la temperatura crítica se corre a temperaturas menores. Para el campo de $0.5T$ la $T_C = 165K$ obtenida a partir las curvas dM/dT mientras que para $2T$ la $T_C = 170K$. En la figura se ve como es la dependencia de la magnetización con la temperatura para un campo H aplicado.

Como ocurre en el bulk la transición que hay es este caso es FM-PM. En la siguiente figura, 7.7 se hace una comparación entre las curvas MT para el bulk y el film. Hay 100° de diferencia entre la T_C de material bulk y la del film. Además, la transición de fase, en el film, es mucho mas ancha comparada con el bulk que apenas pasada la T_C satura casi inmediatamente.

Por último, en la figura 7.8, se muestran algunas curvas de magnetización en función del campo H para una temperatura constante. Estas curvas serán utilizadas mas adelante para calcular el EMC de manera indirecta.

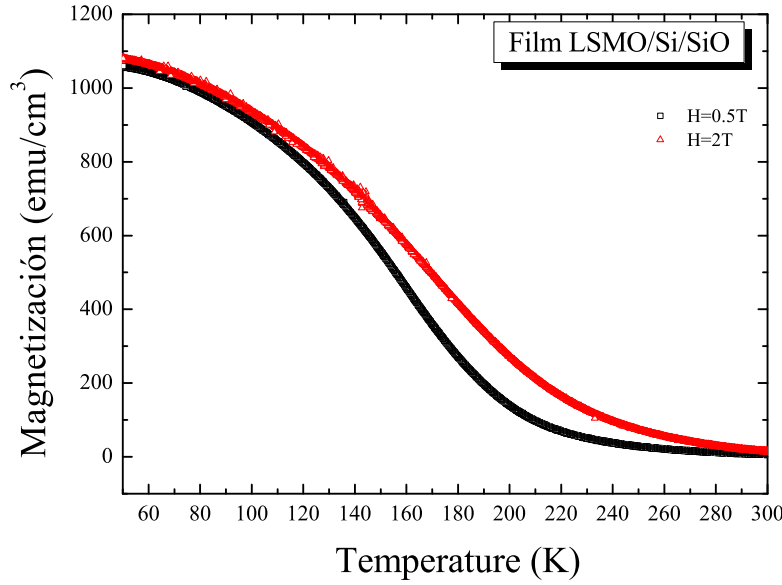


Figura 7.6: Curvas Magnetización en función de la temperatura para el film. Se aplicó el campo y se realizó la medición mientras el film era enfriado.

7.2 Efecto Magnetocalórico

El estudio del EMC en el film se realizó de manera indirecta, a partir de las curvas de magnetización en función del campo a temperatura constante y la relación de Maxwell vista en el capítulo 4. Se determinó la entropía, y luego se obtuvo el ΔS de manera similar al cálculo realizado para el bulk. En este caso, la normalización fue por unidad de volumen.

Las mediciones de magnetización se realizaron entre 50K y 290K , con un paso entre ellas de 15K a 10K si estábamos lejos de la T_C y de 5K a 2.5K cuando estábamos cerca. Siempre al comenzar una nueva medición se tomó la precaución de llevar a temperatura ambiente la muestra, para luego bajarla a la isoterma que se pretendía.

Primero haremos un análisis de como varían las curvas de ΔS para distintos campos, según puede observarse en la figura 7.9.

Vemos que, a medida que crece el campo externo aplicado, también lo hace el ΔS . Teniendo un comportamiento muy similar en todas las curvas.

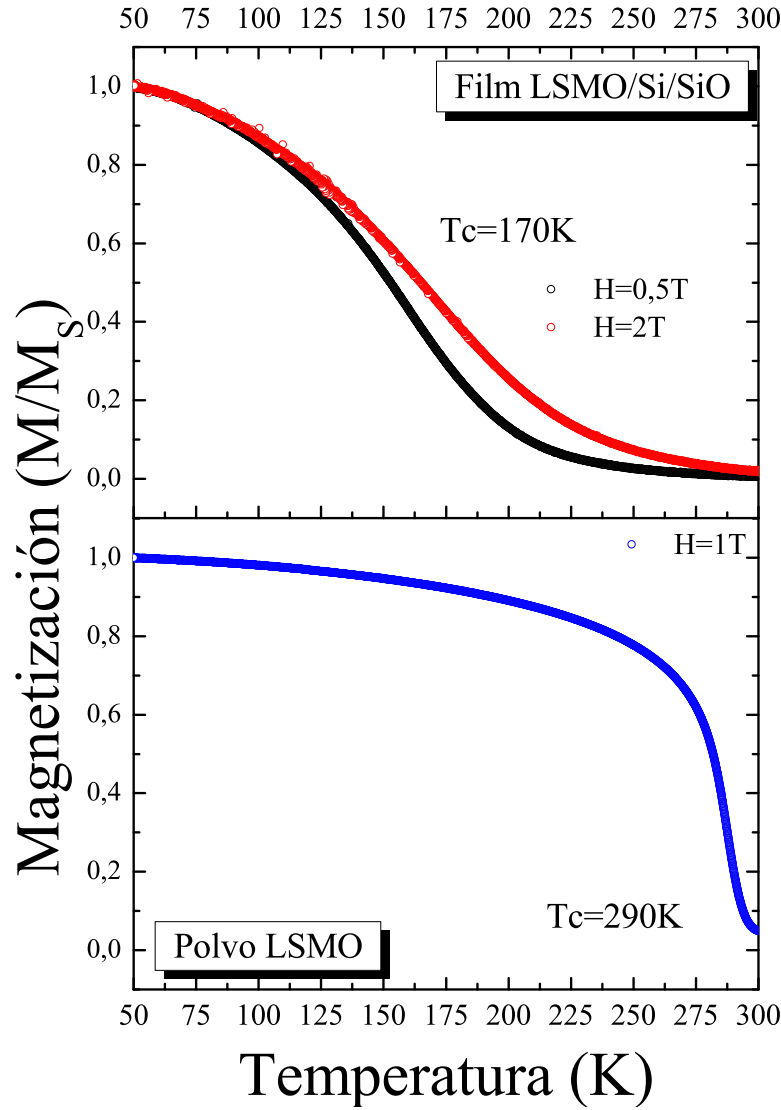


Figura 7.7: Comparación de las curvas MT obtenidas para LSMO(012) en polvo (figura superior) y crecido sobre un sustrato de Si/SiO (figura inferior). Vemos que la transición de fase para el film es mucho mas suave que para la muestra de polvo. Para el campo de $0.5T$ la $T_C = 160K$ mientras que para $2T$ la $T_C = 170K$. En el caso del bulk $T_C = 290K$.

Cuando la temperatura se acerca a la T_C , se ve un aumento, mucho mas pronunciado para el caso de los campos grandes de $3T$. Este comportamiento es consistente con el hecho de tener una transición de fases de segundo orden. En la figura 7.10 se muestra el ΔS para el campo de $3T$, además se puede ver que hay una zona en la

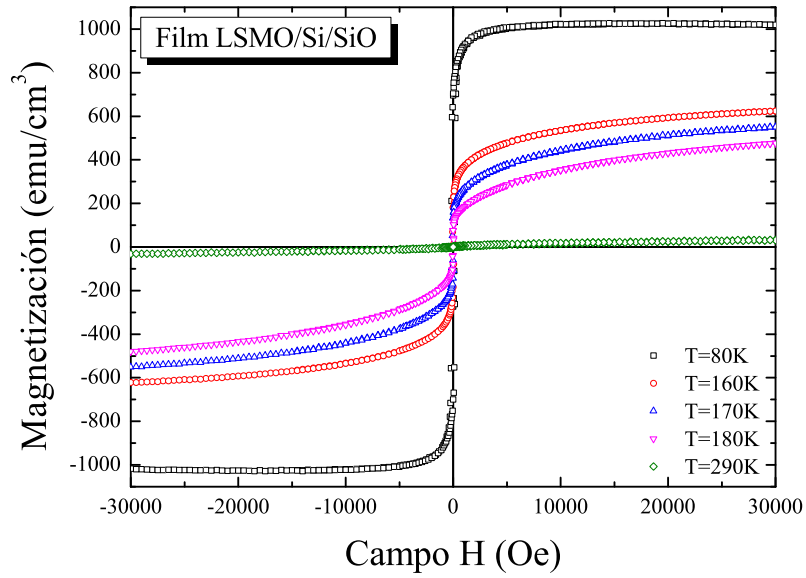


Figura 7.8: Curvas Magnetización en función del campo magnético para el film.

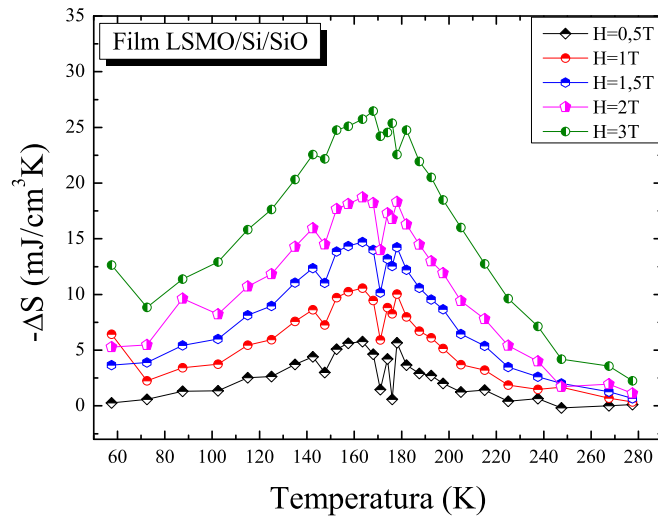


Figura 7.9: Curvas de ΔS para el film obtenidas de manera indirecta a partir de la relación de Maxwell.

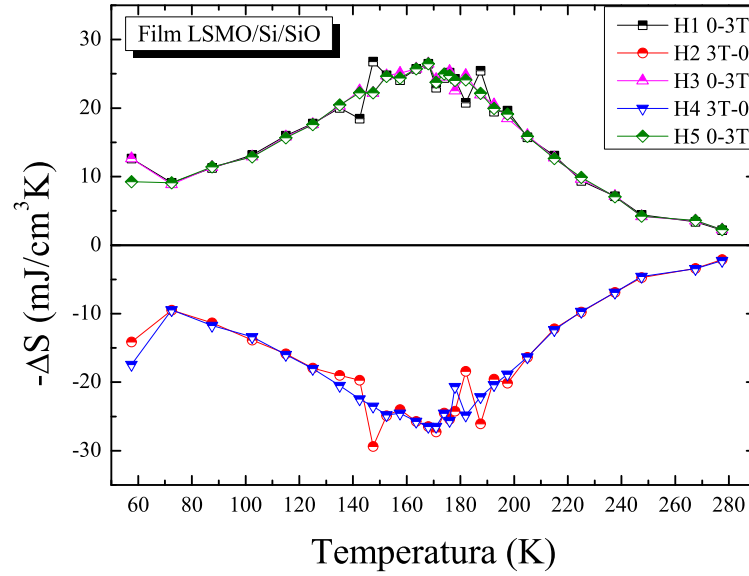


Figura 7.10: Variación de entropía para el film obtenido partir de curvas de magnetización en función del campo.

que la variación de entropía es negativa. Esta parte corresponde al momento en que el campo magnético esta disminuyendo.

La zona en la que el EMC es mas pronunciado, es mas ancho que los visto anteriormente para otros sistemas o para el bulk. Esto esta relacionado con el hecho de que la transición de fase ocurre de manera mas lenta que para el bulk.

Los valores de $|\Delta S_{Max}|$ obtenidos son de $26.47 \text{ mJ/cm}^3\text{K}$ para un campo de $3T$. Para $2T$ y $1.5T$ son de $18.71 \text{ mJ/cm}^3\text{K}$ y $14.70 \text{ mJ/cm}^3\text{K}$ respectivamente. Estos valores son similares a valores reportados en la literatura para las manganitas. (Debnath et al., 2013)

7.3 Comparaciones entre el bulk y el film

En lo que respecta a estructura, a partir de difracción de rayos X encontramos que existen picos en el bulk que no se observan en el film. Esto, como hemos dicho, podría deberse a una estructura del film, distinta a la estructura romboedrica $R-3c$ que se obtuvo por medio del refinamiento Rietvelt para el bulk. Comparando teóricamente el difractograma del film con otras estructuras vemos que quizas la

fase del film sea del tipo cúbica. Esto podría deberse a un crecimiento orientado de los granos. Esta última posibilidad, sea quizás, la menos probable, ya que el sustrato sobre el cual se realizó el deposito es un sustrato amorfo.

Las imágenes de SEM y de AFM no muestran una superficie lisa y uniforme sino que se ve una superficie granular y poco uniforme, característica de un film policristalino (Ren et al., 2013).

A partir de los resultados de magnetización, pudimos concluir que tanto en el bulk como en el film se desarrolla una transición PM-FM. Sin embargo, en el film la T_C se encuentra a una temperatura notablemente inferior. Esto sería un indicio fuerte de las diferencias estructurales entre el film y el blanco, también inducidos a partir de los difractogramas.

La estructura de un film crecido por PLD, y en consecuencia sus propiedades eléctricas y magnéticas, no esta condicionada únicamente por el blanco utilizado. Por el contrario, es muy susceptible a parámetros como la temperatura del sustrato y la presión de oxígeno durante el depósito y, la estructura cristalina del sustrato en si mismo (Haghiri Gosnet y Renard, 2003).

Respecto del efecto magnetocalorico, observamos un único pico cerca de la temperatura de transición, de la misma manera que se observó en el bulk, con la diferencia que en el último este pico es mucho mas pronunciado que el que se ve en el film, como se puede ver en la figura 7.11. Los valores obtenidos de ΔS se hallan dentro de los reportados en la literatura para películas delgadas. (Akkera et al., 2017; Debnath et al., 2013)

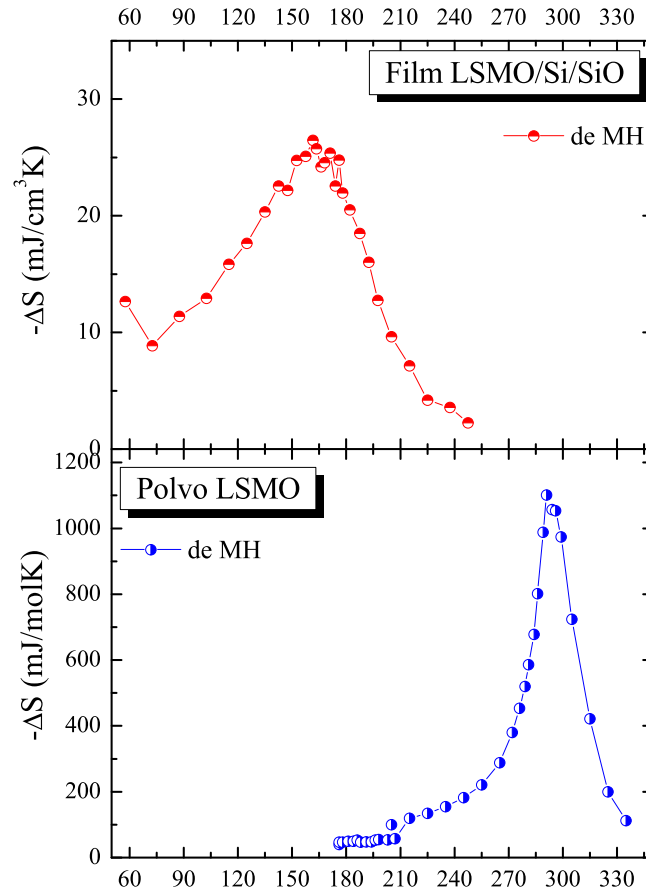


Figura 7.11: Comparación de ΔS obtenido a partir de las curvas de magnetización en función del campo para el film de LSMO(0.12)/Si/SiO y para el polvo de LSMO(0.12).

8

Refrigeración magnética

En el camino de avanzar en el diseño y la construcción de un dispositivo de refrigeración magnética, realizamos algunas pruebas preliminares sobre manganitas. En este caso, solamente medimos a temperatura ambiente como era la variación de temperatura de la muestra debida al EMC.

Si bien el capítulo se encuentra al final de esta tesis, vale aclarar que estas mediciones no se realizaron necesariamente en ese orden. Mostraremos algunos resultados obtenidos para una manganita de $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO(0.33)), que no fue mencionada anteriormente en otros capítulos. La muestra fue facilitada por M. Quintero al comienzo de esta tesis doctoral, sin embargo según el diagrama de fases de la figura 2.4 del capítulo 2, su temperatura de transición está muy encima de la temperatura ambiente. Por lo tanto, luego de sintetizar y caracterizar la manganita $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$ (LSMO(0.12)) obtuvimos las siguientes mediciones.

Mostraremos a continuación los resultados obtenidos, de lo que hemos llamado "Pruebas preliminares".

8.1 Dispositivo de medición

Las primeras pruebas con las manganitas consistieron en observar de manera directa, midiendo la variación de temperatura, el EMC a presión atmosférica y temperatura ambiente.

El sistema de medición que se armó, consistió en un portamuestras, hecho de teflon para albergar la manganita y mantenerla aislada del exterior como se puede ver en la figura 8.1.



Figura 8.1: Portamuestra y pastilla de LSMO(012).

En una de las caras de la muestra se colocó en contacto térmico un sensor Pt1000, que se conectó utilizando el método de 4 puntas a un multímetro marca Keithley 2400, a través del cual se le aplica una corriente y se luego se mide el voltaje.

En la figura 8.2 se ven tres imágenes, en la fotografías **(a)** se puede ver el portamuestras de teflón con la manganita en su interior. Señalado sobre ella se encuentra el sensor Pt1000. En la imagen **(b)** se puede ver portamuestras con su tapa para aislar la manganita. La **(c)** corresponde a la imagen anterior vista de perfil. En todas las fotos se puede ver también los pines por medio de los cuales se conectara todo al sistema de adquisición. Según el tipo de medición que se haga, se utiliza o no el soporte sobre el que se halla el portamuestras en las figuras **(a)**, **(b)**, **(c)**.

Para producir el campo magnético variable necesario para observar el EMC se usaron dos métodos distintos. Una consistió en alejar y acercar un imán de Neodimio cuyo campo en la superficie es de $1.2T$ utilizando un motor paso a paso que era controlado por una placa Arduino MEGA 2560. En la figura 8.3 izquierda se muestra la placa y el imán en el motor.

La otra forma consistió en utilizar una bobina a conectada a una fuente XRF 40-70 con la que se suministra corriente para generar un campo magnético de hasta $0.7T$, en la figura 8.3 derecha puede ver una imagen del imán. En este caso, el portamuestras se introdujo dentro de la cámara de vacío señalada con el soporte visto en la figura 8.2.

En ambos casos, luego de colocar el sensor sobre la muestra y cerrar el portamuestras se envolvió todo con cinta de teflón.

Estas mediciones se realizaron en distintos momentos, la primera medición se realizó para la muestra de $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO0.33), y la segunda con la manganita de $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$ sintetizada en la sección de síntesis.

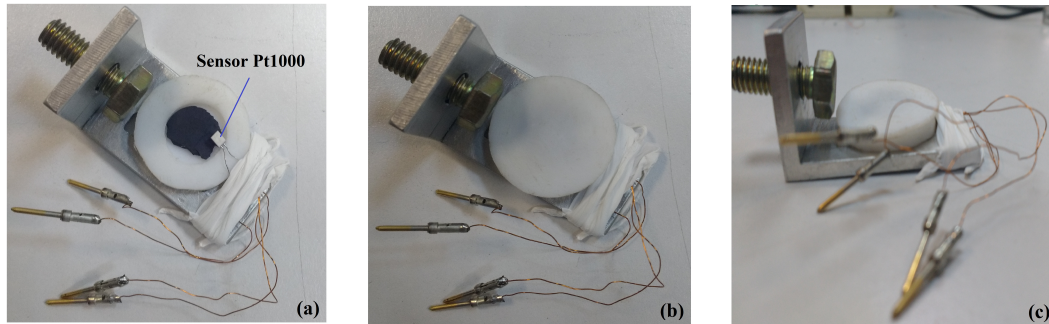


Figura 8.2: Fotografías del portamuestras. **(a)** Portamuestras de teflón con la manganita en su interior. Sobre ella se encuentra el sensor Pt1000. Se ven también los pines por medio de los cuales se conectará todo al sistema de adquisición. **(b)** Portamuestras con su tapa para aislar la manganita. **(c)** Vista de perfil del portamuestras cerrado. Todo el conjunto se halla sobre un soporte.

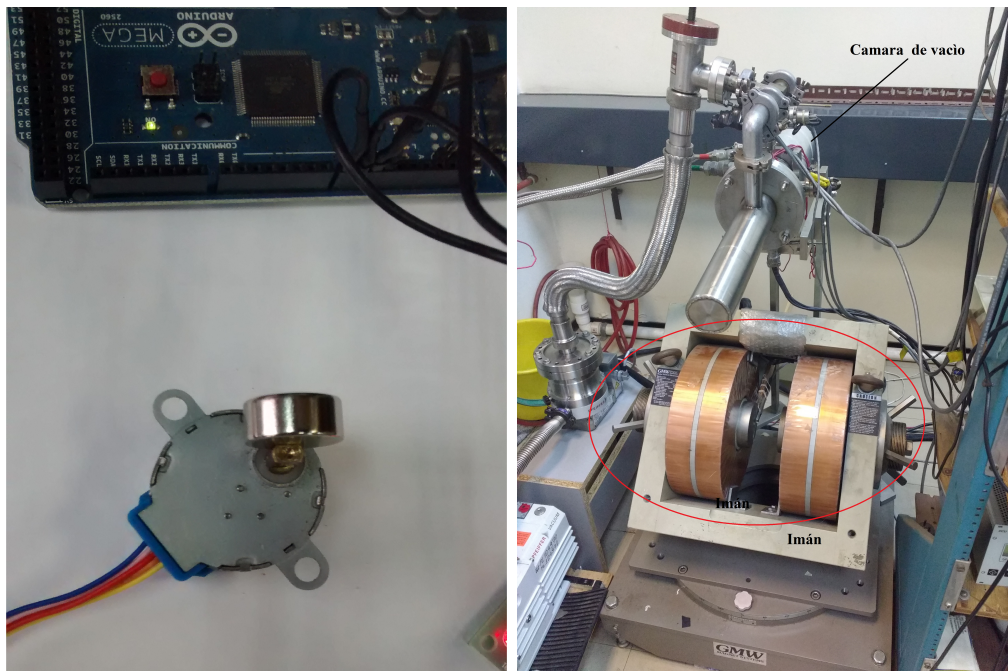


Figura 8.3: Figura izquierda: motor paso a paso e imán de Neodimio, conectados a la placa Arduino. Figura derecha: Electroimán y cámara de vacío.

8.2 Efecto magnetocalorico a temperatura ambiente

8.2.1 Resultados para $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$

Al sintetizar LSMO8(0.12), fueron sinterizadas dos pastillas, la mas grande fue utilizada para utilizar como blanco para crecer películas delgadas, y la mas pequeña luego de ser analizada se dispuso para medir EMC a temperatura ambiente como en el caso anterior.

Estas mediciones ser realizaron de manera distinta que para LSMO(0.33). En este caso, hubo un control del campo de magnético aplicado, al utilizar un electroimán en cual el campo se regula a partir de la corriente que circula por el mismo. El campo máximo aplicado fue 6000G. Y se realizaron mediciones variando el paso en el que se aumentaba el campo de 50G, 100G y 200G.

En la figura 8.4 se muestra una medición en la que se ve como cambia la resistencia en función del tiempo. El campo se fue creciendo de a 50G.

Estas mediciones tienen un poco mas de ruido que las obtenidas anteriormente, pero aquí la electrónica es distinta. Contrariamente al caso anterior, al disminuir el campo magnético (equivaldría a alejar el imán en el caso anterior), se alcanza a ver una disminución en la temperatura. En este ejemplo, la variación de la resistencia alcanza a ser de 1Ω .

En la siguiente imagen, figura 8.5, se cambia el paso del campo a 200G. En este caso, nuevamente vemos la subida debido al aumento del campo y la disminución de temperatura debido al decrecimiento del campo.

8.2.2 Resultados para $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$

En la figura 8.6 mostramos una medición a temperatura ambiente de la temperatura de la muestra en función del tiempo para la muestra LSMO(0.33). Originalmente, la medición es de resistencia que es llevada luego a valores de temperatura a partir de una calibración del sensor. Estas medidas son en tiempo real.

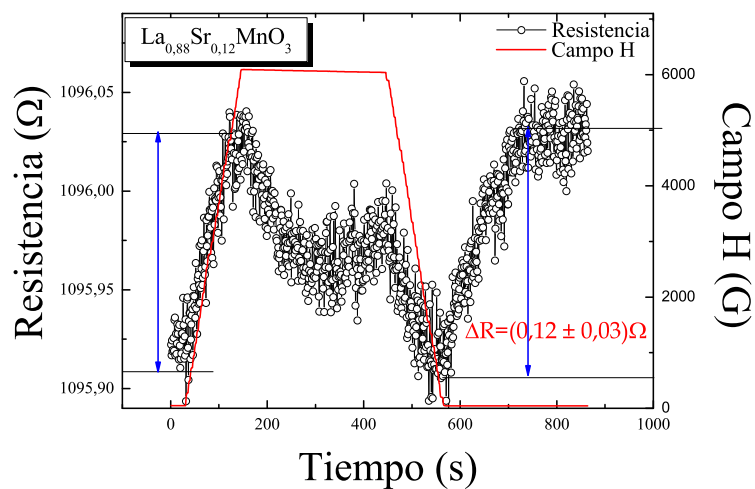


Figura 8.4: Variación de la resistencia para la manganita LSMO(0.12) a temperatura ambiente.

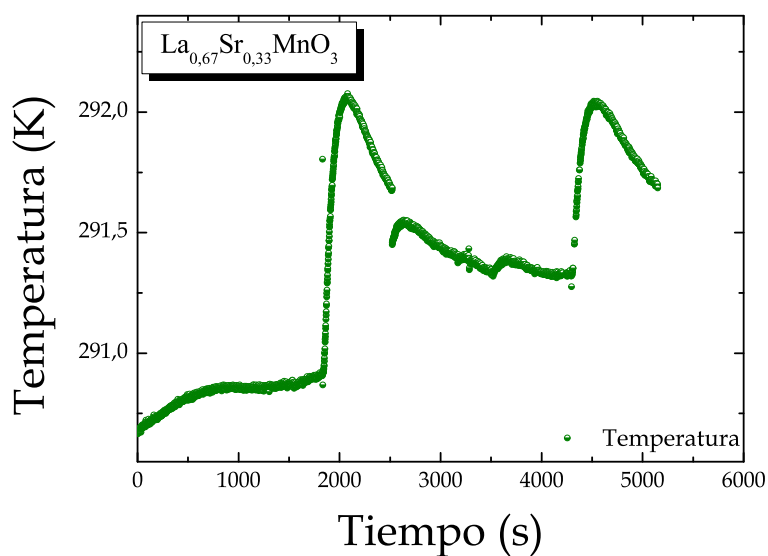


Figura 8.6: Variación de la temperatura para la manganita LSMO(0.33) a temperatura ambiente. Al comenzar a medir, no hay campo magnético, luego se acerca el imán y comienza a producirse la subida de temperatura. Como el proceso no es realmente adiabático, al saturar la muestra comienza a descender su temperatura, sin llegar a la temperatura original.

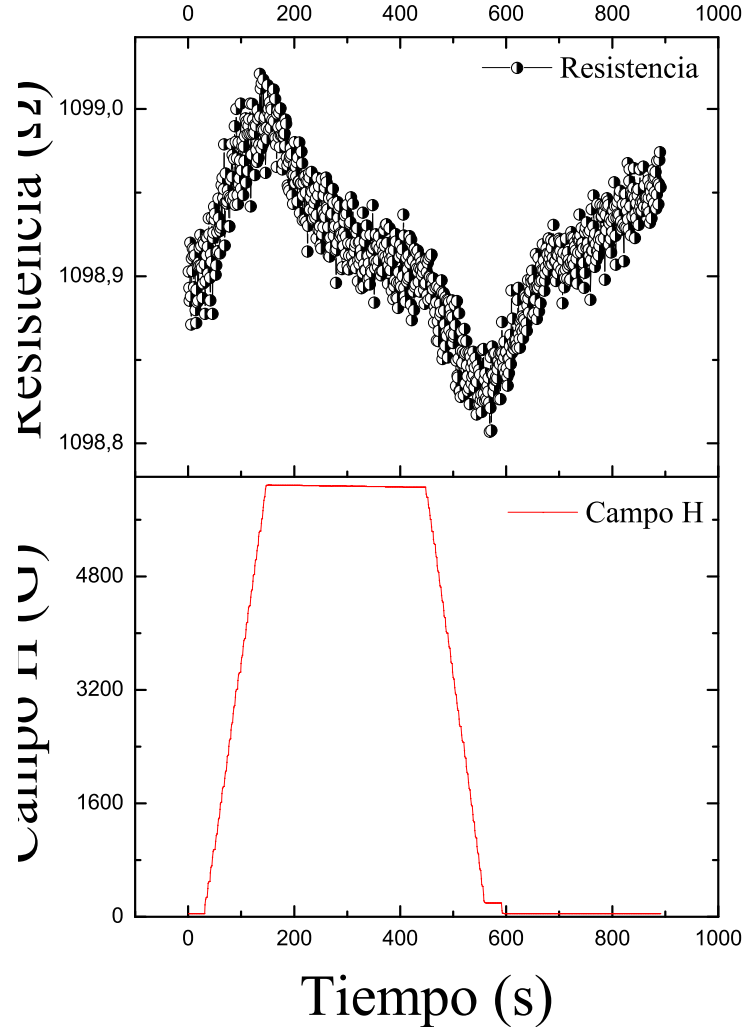


Figura 8.5: Variación de la resistencia para la manganita LSMO(0.12) a temperatura ambiente.

Acercando el imán de Nd vemos que la temperatura comienza a aumentar. Esta temperatura llega a un máximo y luego comienza a descender por el hecho real de que el proceso no es adiabático.

Al alejar el imán, deberíamos ver que la temperatura desciende, esta situación no alcanza a distinguirse. Sin embargo, al volver a acercar el imán a la muestra se produce nuevamente, la subida de temperatura.

En la figura 8.7 se analiza cada pico por separado y se estima la diferencia de temperatura. En la imágenes puede verse un pico bien definido. Con un $\Delta T = 1.2K$

y de $0.7K$ que utilizando la calibración corresponde a 4.6Ω y a 2.7Ω respectivamente.

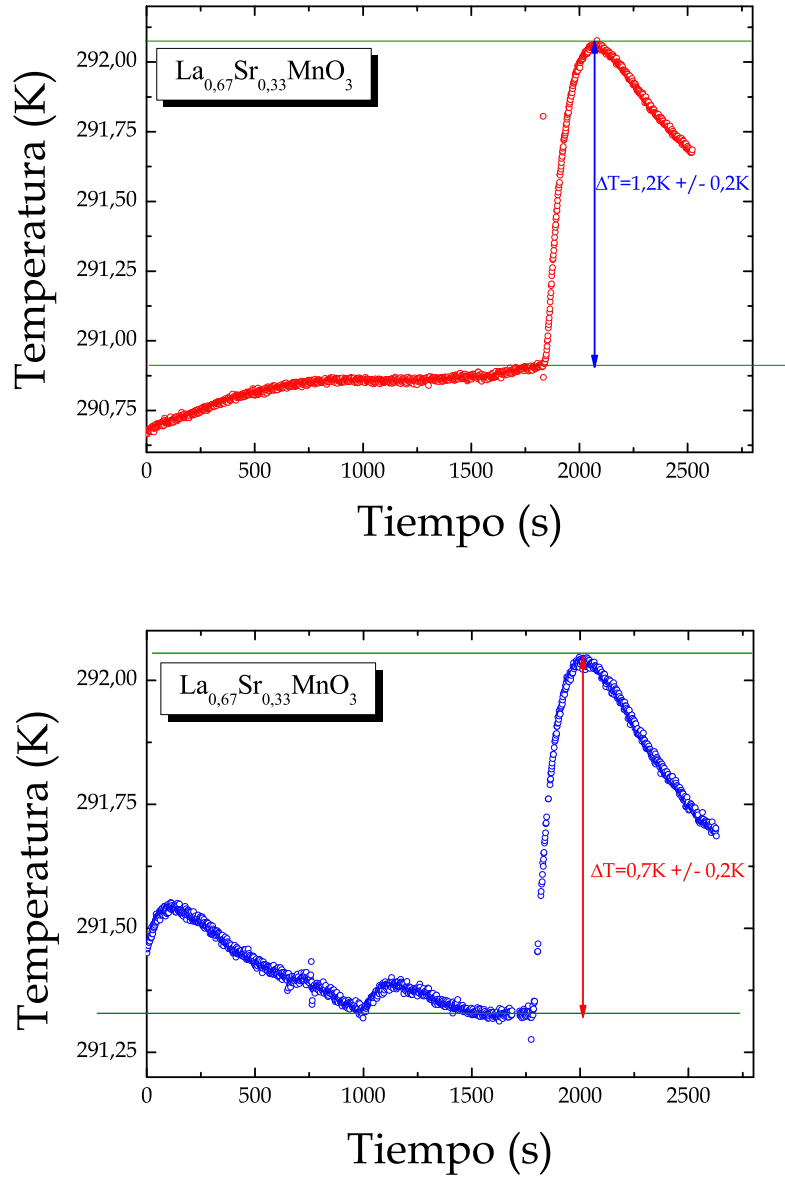


Figura 8.7: Figura superior: primer pico correspondiente a la figura 8.6, la variación de temperatura es de $1.2K$. Figura inferior: segundo pico de la figura 8.6, en este caso la variación de temperatura es de $0.7K$.

8.3 Discusiones finales

En capítulos anteriores hemos realizado estudios y mostrado resultados del EMC en manganitas, obtenidos de manera indirecta (ya sea por calor específico o mediciones de magnetización) y de manera directa a partir de ATD. Estos experimentos fueron desarrollados siempre en atmósferas controladas, en condiciones en las cuales el campo magnético y la temperatura podían ser elegidos según la necesidad y con el paso requerido según la precisión con la que se quería medir.

Una primera aislación térmica correspondiente al aire que nos rodea, se pudo obtener con solo hacer vacío en la cámara de medición.

Sin embargo, al querer diseñar y construir un dispositivo de refrigeración magnética estos parámetros dejan de ser tan maleables. El aire y la temperatura externa son parámetros de los que no podemos desprendernos. El campo magnético variable puede ser generado a partir de imanes en movimiento (o el movimiento de la muestra hacia el imán) o partir de electroimanes.

En este capítulo hemos querido mostrar algunos resultados preliminares que hemos obtenido de realizar ATD en distintas condiciones en las cuales la atmósfera y la temperatura externa no eran controladas. Hemos tratado de aislar la muestra lo mejor posible a partir del diseño de un portamuestras dentro del cual se coloca el material y el sensor. El contacto térmico, consistió en colocar el sensor junto con la muestra ajustados entre sí con cinta de teflón. Luego, el conjunto sensor-muestra fue colocado dentro del portamuestras y cerrado con cinta de teflón.

En estas condiciones, hemos podido observar el EMC en el material. Controlando el campo para el caso de LSMO(0.88). En otro solo conociendo el campo en su superficie a partir de medirlo con una sonda Hall. Las mediciones realizadas para la muestra de LSMO(0.33) tienen una señal un poco menos ruidosa que con la muestra LSMO(0.12). Lo cual podríamos asociar a la electrónica utilizada en cada caso.

Queda abierto a futuro el desarrollo de un posible refrigerador de estado sólido.

9

Conclusiones

En este trabajo de tesis doctoral se realizaron estudios del Efecto Magnetocalorico en distintos tipos de manganitas. Estos estudios comprendieron la caracterización magnética, termodinámica y estructural. Además del mejoramiento del sistema de medición del análisis térmico diferencial. Asimismo, para analizar los resultados, en algunos casos hubo que buscar modelos para explicar discrepancias.

En primer lugar estudiamos el Efecto magnetocalórico en el sistema $\text{La}_{0.625-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$. Se estudiaron tres muestras distintas con concentraciones de Pr de $x = 0.2$, 0.32 y 0.5 , de manera de abarcar distintas zonas del diagrama de fases.

Se midió la magnetización en función del campo magnético aplicado y el calor específico para cada una de ellas. A partir de ellos fue posible realizar el estudio y análisis del efecto magnetocalorico por medio del calor específico o de medidas de magnetización. Se realizaron comparaciones entre los distintos métodos de observación. En los casos en que los resultados por uno u otro método no coincidieron buscamos un modelo para explicar las diferencias. Luego se realizaron medidas de análisis térmico diferencial para observar de manera directa el EMC.

En la zona mas baja del diagrama de fases, para la muestra LPCMO(0.2) que tiene una única transición de fases PM-FM, nos encontramos con un EMC pronunciado cerca de donde ocurre la transición de fases. Y observamos lo mismo con cualquiera de los tres métodos utilizados. Por otro lado, la muestra de mayor concentración, LPCMO(0.5), tiene dos transiciones, una de CO y otra a AFM. Aquí, el EMC coincide por ambos métodos indirectos de medición, pudiéndose observar un pico en cada transición. Ambos resultan ser mucho menor (casi dos ordenes de magnitud) que en la muestra anterior. El análisis térmico diferencial

para esta muestra casi no es apreciable. En este caso, hay variaciones tan pequeñas que no alcanzan a distinguirse. Por último, la muestra de concentración intermedia LPCMO(0.32), que presenta una separación de fases, tiene comportamientos distintos según se estudie el efecto por medio de la relación de Maxwell o por medio de mediciones de calor específico. Esto debido a que la relación de Maxwell no es válida en sistemas que no se encuentran en equilibrio. Con lo cual al realizar estudios de EMC hay que tener en consideración esto último. Finalmente, encontramos que, mientras no halla separación de fases, los métodos de observación utilizados coinciden y, en caso que se quiera evaluar rápidamente el EMC conviene realizar un ATD ya que uno puede cuantificar de manera directa el cambio de temperatura. Sin embargo, un estudio del EMC a partir de medidas de magnetización o de curvas de capacidad calorífica brinda, además, información del comportamiento magnético del sistema. Por otro lado, partir de mediciones indirectas es posible obtener también la variación de temperatura adiabática del sistema.

Efecto magnetocalorico en $\text{La}_{0.88}\text{Pr}_{0.12}\text{MnO}_3$ Fueron sintetizadas manganitas de $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$ con dos objetivos, primero obtener una pastilla de material para la aplicación en refrigeración magnética. El segundo, sintetizar un blanco para crecer películas delgadas de LSMO(0.12) y estudiar el EMC.

Se realizó un proceso de síntesis de Liquid-Mix. La cantidad de *Pr* fue elegida según los diagramas de fases reportados, para obtener una temperatura de transición cercana a la ambiente.

Se obtuvieron dos pastillas. Una para utilizar como blanco para crecer películas por medio de la técnica de PLD. La otra para estudiar el EMC y utilizarla en un posible sistema de refrigeración.

Se realizaron mediciones de DRX para caracterizar la estructura cristalina. La misma se obtuvo a partir de los difractogramas con los cuales se realizó un refinamiento Rietveld obteniéndose como resultado una fase romboédrica con parámetros de red $a = b = 5.517747 \text{ \AA}$ y $c = 13.350116 \text{ \AA}$.

Se realizaron mediciones de magnetización en función de la temperatura. Viéndose elevada la temperatura del cambio de fase respecto a los reportado, acercándose mas a la temperatura ambiente.

Se realizaron mediciones de magnetización en función del campo y de calor específico. A partir de las cuales se obtuvo el EMC de manera indirecta.

El ΔS_{max} obtenido se encuentra en 1100 mJ/molK para un campo de $3T$.

Se realizaron medidas de análisis térmico diferencial, dando como resultado un

ΔT_{ad} máximo de $1.93K$ y un mínimo de $2.5K$.

Con estos resultados, concluimos que el material es prometedor para su aplicación en refrigeración magnética.

Efecto magnetocalorico en películas delgadas Para estudiar el EMC en una geometría distinta, con el fin de realizar un aporte a futuros desarrollos de dispositivos dentro de la micro y nano escala, se analizaron películas delgadas de LSMO(0.12)/Si/Si₂. Se crecieron películas delgadas utilizando como blanco el material sintetizado en el parágrafo anterior por medio de la técnica de ablación láser.

Se caracterizó la muestra estructuralmente a partir de DRX, obteniéndose una estructura distinta a la del bulk.

Se caracterizo morfológicamente y topográficamente por microscopias de fuerza atómica y microscopia electrónica de barrido. Dando como resultado una superficie granular y poco uniforme, característica de un film policristalino.

Se compararon los resultados obtenidos para el film y el bulk observándose distintas temperaturas de transición.

Se realizaron mediciones de magnetización en función del campo para poder determinar el EMC en el film. Encontramos que el efecto es mucho menos pronunciado que el bulk.

Refrigeración magnetica Para comenzar pruebas preliminares para el diseño de un prototipo de refrigerador magnético, se utilizo el material sintetizado y caracterizado de LSMO(0.12) y una manganita de LSMO(0.33). El material sugerido presenta un notable EMC a temperatura ambiente. A los cuales se le realizaron mediciones de EMC.

Se realizaron mediciones de ATD a temperatura ambiente sin una atmósfera controlada. Bajo distintas intensidades de campo magnético. Lográndose ver EMC en ambas muestras.

Análisis térmico diferencial Si bien la técnica de análisis térmico diferencial posee diversas aplicaciones, también es una manera de determinar de manera directa el EMC.

Se diseñó y construyó un portamuestras de material aislante. Se cambiaron los sensores de temperatura, mejorando la sensibilidad y disminuyendo la magnetorresistencia.

En suma, en esta tesis doctoral se hicieron contribuciones científicas a estudio del EMC y se inicio la linea de investigación de efecto magnetocalorico en films en nuestro país.

A

Análisis Térmico Diferencial

A.1 Calor específico del portamuestras

Para poder determinar el calor específico del portamuestras se realizaron mediciones de transporte en la opción ETO del VSM. Se conectó el portamuestras juntos con los sensores en el VSM y se realizó alto vacío.

Para ello se utilizó el método de relajación térmica descrito por J. Shepherd (Shepherd, 1985), para llevar a cabo mediciones de calores específicos.

El mismo consiste en calentar la muestra cuyo calor específico se quiere determinar, por medio de un calentador al cual se le aplica una potencia constante P_0 durante un intervalo de tiempo Δt . Luego de este tiempo se apaga el calentador y se deja al sistema volver a la temperatura inicial. En la figura A.1 se puede observar como es la reacción del sistema con el pulso.

El método sirve para obtener el calor específico del sistema sensor-muestra-portamuestra o solo el sensor-portamuestra. En este caso, solo se quería determinar el calor específico del segundo, por lo tanto un sensor (medido en el canal 2) se dejó sin muestra y en el otro (canal 1) se mantuvo una muestra de referencia de alumina. El mismo sensor se utilizó como calentador, debido al hecho de que el mismo aplica corrientes del orden de $1mA$ se autocalienta.

De manera que el sistema se estabilice, antes de comenzar a aplicar corriente y medir, se mantuvo el sistema sin cambios por 24hs. Una vez transcurrido este tiempo, comenzaron a realizarse mediciones de resistencia aplicando un pulso de corriente. El protocolo consistió aplicar por una hora $0.001mA$, luego se aplicó un pulso de $0.1mA$ por 1 minuto. Este procedimiento se realizó a distintas temperaturas de baño térmico ($T = 125K, 150K, 175K$ y $200K$).

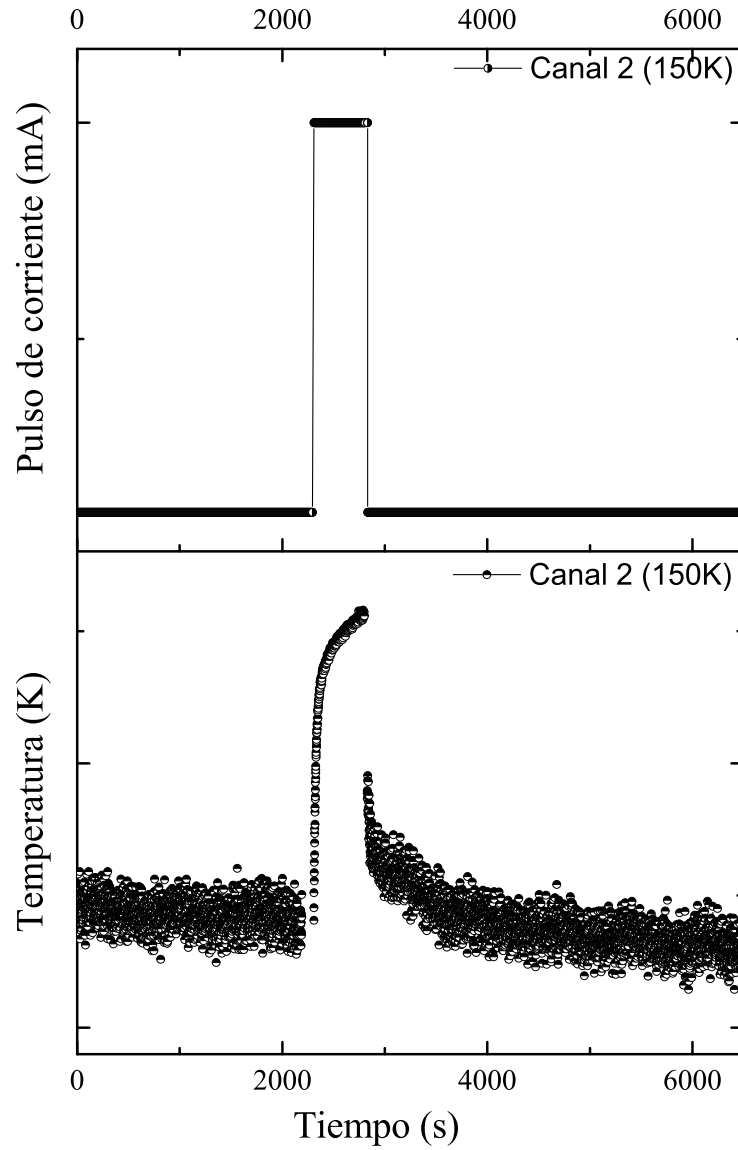


Figura A.1: Curva medida de variación de temperatura de uno de los sensores durante la aplicación del pulso.

En este caso en particular, solo se consideró la constante de acoplamiento entre el sensor el puck debido al sustrato de teflon que los separa. En la figura A.2 se detalla el esquema del modelo que se utilizó.

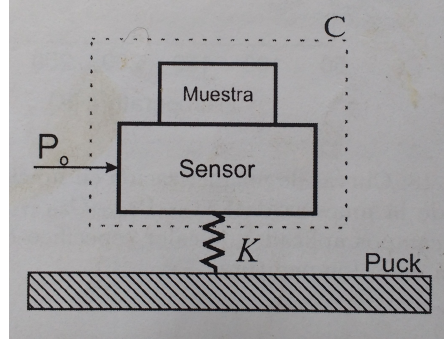


Figura A.2: Modelo para el acoplamiento del sensor con la muestra y el puck utilizando el método de relajación térmica.

Bajo estas condiciones anteriormente descritas, de la primera ley de la termodinámica y la ley de Fourier se sigue:

$$C \frac{dT}{dt} = -K(T - T_0) \quad (\text{A.1})$$

Obteniendo como solución

$$T(t) - T_0 = \Delta T \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{A.2})$$

$$\tau = \frac{C}{K} \quad (\text{A.3})$$

En donde C es el calor específico del sensor y K la conductividad térmica entre el sensor y el puck. Esta última puede obtenerse a partir de mediciones del problema de ΔT y P_0 según

$$K = \frac{P_0}{\Delta T} \quad (\text{A.4})$$

De estas ecuaciones es posible obtener una expresión para el calor específico en función del tiempo de relajación τ y parámetros conocidos:

$$\tau = \frac{C \Delta T}{P_0} \longrightarrow C = \frac{\tau P_0}{\Delta T} \quad (\text{A.5})$$

Los valores de τ y ΔT fueron obtenidos a partir de ajustes con la función exponencial propuesta en la ecuación A.3, estos valores corresponden al momento a partir del cual dejó de aplicarse la potencia P_0 , mientras que el valor de la potencia aplicada para calentar se obtuvo a partir $P_0 = i^2 + R$.

En la siguiente tabla se muestran los valores de calor específico obtenidos.

Temperatura (K)	Calor específico HC ($\mu J/K$)	Δ HC ($\mu J/K$)
125	12	1
150	13	3
175	24	2
200	53	3

Tabla A.1: Tabla de valores de calor específico obtenidos a partir de los ajustes realizados.

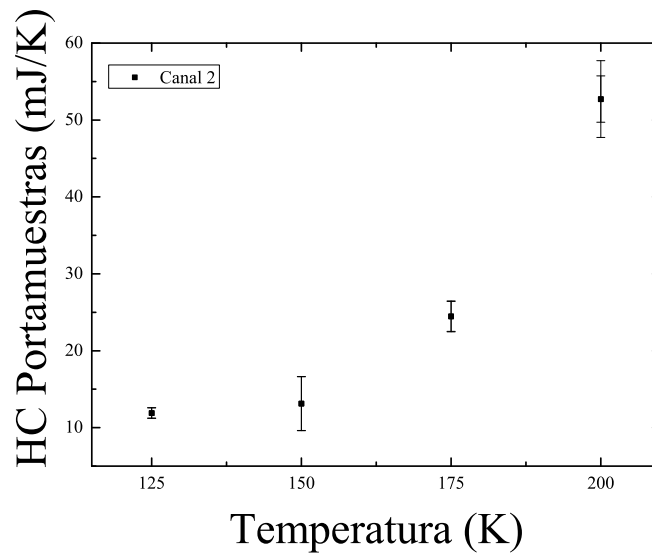


Figura A.3: Capacidad calorífica del sensor.

A.2 Cálculo de ΔT adiabático

Para realizar el cálculo del ΔT adiabático a partir de las mediciones de análisis térmico diferencial se utilizó el siguiente procedimiento:

- Realizar la medición de ATD normal, aplicando un campo magnético que va desde $3T$ a $-3T$.
- Realizado el paso anterior se aplica un pulso de corriente durante un intervalo de tiempo y se deja relajar el sistema.

En la figura A.4 se muestra como es el resultado de la medición descrita anteriormente. Los dos primeros picos corresponden a la variación de temperatura debido

al campo magnético aplicado (EMC), el tercer pico es el que se produce por Efecto Joule.

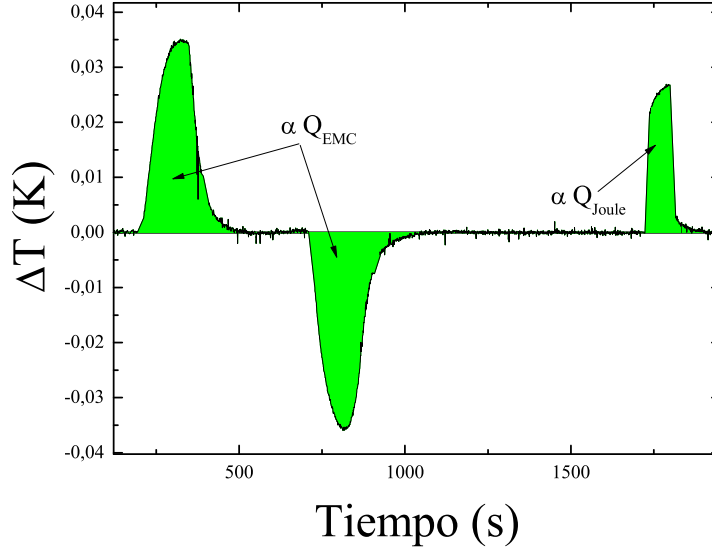


Figura A.4: Áreas para calcular ΔT_{ad} .

El área encerrada por los picos está asociada al intercambio de calor. Según la ley de Fourier para el intercambio de calor por conducción

$$\begin{aligned}
 \dot{Q} &= \lambda \Delta T \\
 \int \dot{Q} dt &= \int \lambda \Delta T \\
 Q &= \lambda \underbrace{\int \Delta T dt}_{\text{Área del pico}} \\
 Q &= \lambda A_{pico}
 \end{aligned} \tag{A.6}$$

En donde λ es una constante de conductividad térmica. En este caso, esta constante será calculada siempre para el mismo sistema "muestra-sensor" por lo tanto nos independizaremos del área de contacto y del tamaño de los elementos considerando que esta información se encuentra dentro de la misma. Sin embargo, la misma varía para cada temperatura de baño térmico.

El área correspondiente al tercer pico señalado como Q_{Joule} corresponde al intercambio de calor debido al calentamiento del sistema por la corriente que se

aplica un cierto tiempo. Este calor puede obtenerse a partir de

$$\begin{aligned}\dot{Q} &= i^2 R \\ Q &= i^2 R \Delta t\end{aligned}\tag{A.7}$$

Donde R es la resistencia del sensor que disipa el calor, i la corriente aplicada y Δt es la duración del pulso de corriente.

Igualando la ultima ecuacion de A.6 con la ecuación final de A.7

$$\lambda A_{pico} = i^2 R \Delta t\tag{A.8}$$

R , i , Δt son parámetros conocidos y el área se calcula a partir del tercer pico visto en la curva A.4.

Despejando, obtenemos λ

$$\lambda(T) = \frac{i^2 R \Delta t}{A_{pico}}\tag{A.9}$$

En la última ecuación señalamos la dependencia de λ con la temperatura, ya que será distinta para cada baño térmico.

Por otro lado, recordando las ecuaciones vista en la sección 4.2.2, si la muestra estuviese aislada, el calor debido al cambio de temperatura de la muestra por EMC sería:

$$Q_{EMC} = C_m(T_{ad} - T_0) = C_m \Delta T_{ad}\tag{A.10}$$

Donde C_m corresponde al calor específico de la muestra a presión constante, T_{ad} es la temperatura final de la misma, si estuviese aislada y T_0 es la temperatura inicial (temperatura del baño térmico).

Al encontrarse en contacto térmico la muestra y el portamuestras, la temperatura final es distinta ya que parte del calor es transferido a este último.

$$Q_{EMC} = (C_m + C_p)(T_F - T_0) = C_T \Delta T\tag{A.11}$$

La cantidad de calor es la misma en cualquiera de las dos situaciones, por lo tanto si se obtiene el Q_{EMC} podemos calcular el ΔT_{ad} directamente.

Para llegar a la última relación de la ecuación A.6, solo hemos supuesto que el intercambio de calor es por conducción, por lo tanto podemos escribir

$$Q_{EMC} = \lambda' A_{EMC}\tag{A.12}$$

Aquí A_{EMC} corresponde al área encerrada por el primer o segundo pico correspondiente al aumento de temperatura por EMC en la curva ΔT vs T . Considerando $\lambda' = \lambda$ ya que el sistema es el mismo y la constante solo cambia para la temperatura. Podemos remplazar A.9 en A.12 e igualar a A.10 para obtener

$$\Delta T_{ad} = \frac{i^2 R \Delta t}{A_{Joule}} \frac{A_{EMC}}{C_m} \quad (A.13)$$

En esta última ecuación la dependencia con la temperatura la tenemos en el área, la resistencia y el calor específico.

Para finalizar, mostramos algunos valores obtenidos para la muestra LPCMO(0.12). En todos los casos se inyecta una corriente de 0.5 mA por un tiempo de 60s. La resistencia utilizada fue la de la línea recta antes de aplicar el pulso de corriente.

Temperatura (K)	A_1 (Ωs)	A_2 (Ωs)	C_m (mJ/K)	$\frac{i^2 R \Delta t}{A_{Joule}}$ (mJ/ Ωs)	Q_{EMC} (mJ)	ΔT_{ad} (K)	$\Delta(\Delta T_{ad})$ (K)
210	5,2088	3,7942	12,5070	0,3385	1,7632	0,14	0,07
215	6,2707	3,6424	13,0827	0,3371	2,1141	0,16	0,09
220	7,0178	5,5993	14,5057	0,4102	2,8789	0,19	0,07
225	12,3408	10,3860	16,9247	0,4479	5,5278	0,33	0,06
231	28,3289	26,7026	13,4099	0,4652	13,1801	0,98	0,07
235	19,1499	23,4113	13,2966	0,7009	13,4227	1,01	0,09
240	17,4547	16,8490	13,4085	0,5080	8,8676	0,66	0,08

Publicaciones a las que dio origen esta Tesis

- . “*Reversible and non reversible Magnetocaloric Effect in Phase Separated Manganites*”, M Quintero, D Garcia Reparaz, D Goijman, I Irurzun, S Passanante, A G Leyva, J Sacanell, Proc. of the ”7th International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature” (Thermag VII) 2016.
- . “*Grain size modification in the magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ by direct and indirect methods.*”, M. Quintero, S. Passanante, I. Irurzun, D. Goijman, G. Polla, Applied Physics Letter 105 (152411) 2014

Bibliografía

(1958). *Geochemistry*. Oxford University Press.

(2004). *Heat Capacity (HC) Option User's Manual*. Quantum Desig. Part Number 1085-150, H1.

(2011a). *Electrical Transport Option (ETO) User's Manual*. Quantum Desig. Part Number 1084-700, A1.

(2011b). *Vibrating Sample Magnetometer (VSM) Option User's Manual*. Quantum Desig. Part Number 1096-100, B0.

Akkera, H. S., Singh, I., y Kaur, D. (2017). Room temperature magnetocaloric effect in ni-mn-in-cr ferromagnetic shape memory alloy thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 424:194–198.

Anderson, P. W. y Hasegawa, H. (1955). Considerations on double exchange. *Phys. Rev.*, 100:675–681. doi:10.1103/PhysRev.100.675.

Ashcroft, N. y Mermin, D. (1976). *Solid State Physics*. Saunder College, Harcourt.

Balli, M., Fruchart, D., Gignoux, D., y Zach, R. (2009). The colossal magnetocaloric effect in mn1-xfexas: What are we really measuring? *Applied Physics Letters*, 95(7):072509.

Brinker, C. J. y Scherer, G. W. (1990). *SOL GEL SCIENCE: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, INC.

Brown, G. V. (1976). Magnetic heat pumping near room temperature. *Journal of Applied Physics*, 47(8):3673–3680.

- Bruck, E., Tegus, O., Thanh, D., y Buschow, K. (2007). Magnetocaloric refrigeration near room temperature (invited). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310(2, Part 3):2793–2799. Proceedings of the 17th International Conference on Magnetism The International Conference on Magnetism.
- Caron, L., Ou, Z., Nguyen, T., Thanh, D. C., Tegus, O., y Brück, E. (2009). On the determination of the magnetic entropy change in materials with first-order transitions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321:3559 – 3566. Current Perspectives: Magnetocaloric Materials.
- Chen, H., Lin, C., y Dai, D. (2003). Magnetocaloric effect in $(\text{La},\text{r})_2/3\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ ($\text{r} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Ce}$). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 257(2–3):254–257.
- Debnath, J. C., Kim, J. H., Heo, Y., Strydom, A. M., y Dou, S. X. (2013). Correlation between structural parameters and the magnetocaloric effect in epitaxial $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{LaAlO}_3$ thin film. *Journal of Applied Physics*, 113:063508. doi:10.1063/1.4790876.
- Debye, P. (1926). Einige bemerkungen zur magnetisierung bei tiefer temperatur. *Ann. Phys. (Leipzig)*, 368:1154–1160.
- Ghivelder, L., Freitas, R., das Virgens, M. G., Continentino, M. A., Martinho, H., Granja, L., Quintero, M., Leyva, G., Levy, P., y Parisi, F. (2004). Abrupt field-induced transition triggered by magnetocaloric effect in phase-separated manganites. *Physical Review B*, 69.
- Giauque, W. (1927). Thermodynamic treatment of certain magnetic effects. a proposed method of producing temperatures considerably below 1° absolute. *J. Am. Chem. Soc.*, 49:1864–1870.
- Giauque, W. y MacDougall, D. (1933). Attainment of temperatures below 1° absolute by demagnetization of $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)3\text{H}_2\text{O}$. *Phys. Rev.*, 43:768.
- Guo, Z. B., Du, Y. W., Zhu, J. S., Huang, H., Ding, W. P., y Feng, D. (1997). Large magnetic entropy change in perovskite-type manganese oxides. *Phys. Rev. Lett.*, 78:1142–1145. doi:10.1103/PhysRevLett.78.1142.
- Habarnau, Y. R., Bergamasco, P., Sacanell, J., Leyva, G., Albornoz, C., y Quintero, M. (2012). Direct observation of magnetocaloric effect by differential thermal

- analysis: Influence of experimental parameters. *Physica B: Condensed Matter*, 407:3305 – 3307. Frontiers of Condensed Matter V (FCM 2010).
- Haghiri Gosnet, A. M. y Renard, J. P. (2003). Cmr manganites: physics, thin films and devices. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36(8):R127.
- Hemberger, J., Krimmel, A., Kurz, T., Krug von Nidda, H.-A., Ivanov, V. Y., Mukhin, A. A., Balbashov, A. M., y Loidl, A. (2002). Structural, magnetic, and electrical properties of single-crystalline $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ with $0.4 \leq x \leq 0.85$. *Phys. Rev. B*, 66:094410.
- Inc., L. S. C. Hoja de datos.
- Israel, C., Calderón, M. J., y Mathur, N. D. (2007). The current spin on manganites. *Materials Today*, 10(10):24 – 32.
- Jirak, Z., Krupicka, S., Simsa, Z., Dlouha, M., y Vratilav, S. (1985). Neutron diffraction study of pr1-xcaxmno3 perovskites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 53:153–166.
- Joule, J. (1843). On the calorific effects of magneto-electricity, and on the mechanical value of heat. *Phil. Mag.*, 23:263–276.
- Kawano, H., Kajimoto, R., Kubota, M., y Yoshizawa, H. (1996a). Canted antiferromagnetism in an insulating lightly doped $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ with $x \leq 0.17$. *Phys. Rev. B*, 53:2202–2205.
- Kawano, H., Kajimoto, R., Kubota, M., y Yoshizawa, H. (1996b). Ferromagnetism-induced reentrant structural transition and phase diagram of the lightly doped insulator $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $x \leq 0.17$. *Phys. Rev. B*, 53:R14709–R14712. doi:10.1103/PhysRevB.53.R14709.
- Koubaa, M., Regaieg, Y., Cheikhrouhou Koubaa, W., Cheikhrouhou, A., Ammar-Merah, S., y Herbst, F. (2011). Magnetic and magnetocaloric properties of lanthanum manganites with monovalent elements doping at a-site. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323:252–257. doi:dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.09.020.
- Krishnamoorthi, C., Siu, Z., Kumar, V. S., y Mahendiran, R. (2010). Charge order and its destruction effects on magnetocaloric properties of manganites. *Thin*

- Solid Films*, 518(24, Supplement):e65 – e67. Symposium on Functional Ceramic Materials, Oxide Thin Films and Heterostructures (ICMAT 2009).
- Kumar, V. S., Chukka, R., Chen, Z., Yang, P., y Chen, L. (2013). Strain dependent magnetocaloric effect in $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin-films. *AIP Advances*, 3(5):52127. doi:10.1063/1.4807739.
- Lim, G., Parrish, W., Ortiz, C., Bellotto, M., y Hart, M. (1987). Grazing incidence synchrotron x-ray diffraction method for analyzing thin films. *Journal of Materials Research*, 2:471–477. doi:10.1557/JMR.1987.0471.
- Lima Sharma, A. L., Sharma, P. A., McCall, S. K., Kim, S.-B., y Cheong, S. W. (2009). Enhanced magnetic refrigeration capacity in phase separated manganites. *Applied Physics Letters*, 95:092506. doi: 10.1063/1.3204694.
- McCusker, L. B., Von Dreele, R. B., Cox, D. E., Louër, D., y Scardi, P. (1999). Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, 32(1):36–50.
- Miller, C. W., Belyea, D. D., y Kirby, B. J. (2014). Magnetocaloric effect in nanoscale thin films and heterostructures. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 32:040802. doi:10.1116/1.4882858.
- Mitchell, J. F., Argyriou, D. N., Potter, C. D., Hinks, D. G., Jorgensen, J. D., y Bader, S. D. (1996). Structural phase diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$: Relationship to magnetic and transport properties. *Phys. Rev. B*, 54:6172–6183. doi:10.1103/PhysRevB.54.6172.
- Morelli, D. T., Mance, A. M., Mantese, J. V., y Micheli, A. L. (1996). Magnetocaloric properties of doped lanthanum manganite films. *Journal of Applied Physics*, 79(1):373–375.
- Pecharsky, V. y Gschneidner, K. (1999). Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration. *JMMM*, 200:44–56. doi:.
- Pecharsky, V. K. y Gschneidner, K. A. (1999). Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity. *Journal of Applied Physics*, 86:565–575. doi: 10.1063/1.370767.
- Pecharsky, V. K. y Gschneidner, Jr., K. A. (1997). Giant magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$. *Phys. Rev. Lett.*, 78:4494–4497. doi:10.1103/PhysRevLett.78.4494.

- Phan, M., Pham, V., Yu, S., Rhee, J., y Hur, N. (2004). Large magnetic entropy change in a $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ single crystal. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 272–276, Part 3:2337–2339. Proceedings of the International Conference on Magnetism (ICM 2003).
- Phan, M.-H. y Yu, S.-C. (2007). Review of the magnetocaloric effect in manganite materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308(2):325–340.
- Quintero, M. (2007). *Propiedades eléctricas y magnéticas de $\text{La}_{0.625-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$* . PhD thesis, UnSAM-CNEA-Instituto J. Sábatp.
- Ren, Q., Zhang, y Chen, Y. (2013). Structure and magnetic properties of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin films prepared by sol-gel method. *J Sol-Gel Sci Technol*, 67:170.
- Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5):751–767.
- Shepherd, J. P. (1985). Analysis of the lumped τ^2 effect in relaxation calorimetry. *Review of Scientific Instruments*, 56(2):273–277.
- Suescun, L., Dabrowski, B., Mais, J., Remsen, S., Richardson, J. W., Maxey, E. R., y Jorgensen, J. D. (2008). Oxygen ordered phases in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_y$ ($0 \leq x \leq 0.2, 2.5 \leq y \leq 3$): An in situ neutron powder diffraction study. *Chemistry of Materials*, 20(4):1636–1645.
- Teichert, N., Kucza, D., Yildirim, O., Yuzuak, E., Dincer, I., Behler, A., Weise, B., Helmich, L., Boehnke, A., Klimova, S., Waske, A., Elerman, Y., y Hütten, A. (2015). Structure and giant inverse magnetocaloric effect of epitaxial Ni-Co-Mn-Al films. *Phys. Rev. B*, 91:184405. doi:10.1103/PhysRevB.91.184405.
- Thomson, W. (1860). *Cyclopedia of the Physical Sciences*. Richard Green and Company, 2nd edn edition.
- Tishin, A. M. y I., S. Y. (2003). *The Magnetocaloric Effect and its Application*. Institute of Physics.
- Uehara, M., Mori, S., Chen, y Cheong, W. (1999). Percolative phase separation underlies colossal magnetoresistance in mixed-valent manganites. *Nature*, pages 560–563.

- Urushibara, A., Moritomo, Y., Arima, T., Asamitsu, A., Kido, G., y Tokura, Y. (1985). Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. *Phys. Rev. B*, 51:14103–14109.
- Venkatesh, R., Kuhn, L. T., Pryds, N., Bahl, C., y Bohr, J. (2012). Broadening of the magnetic entropy change in $La_{0.75}Ca_{0.15}Sr_{0.10}MnO_3$. *Materials Chemistry and Physics*, 132(1):192–195.
- Weiss, P. y Piccard, A. (1917). Le phénomène magnétocalorique. *J. Phys. (Paris)*, pages 103–109.
- Weiss, P. y Piccard, A. (1918). Sur un nouveau phénomène magnétocalorique. *Comptes Rendus*, 166:352–354.
- Zemansky, M. w. (1968). *Heat and Thermodynamics*. McGraw-Hill, 5ta ed edition.
- Zener, C. (1951). Interaction between the d -shells in the transition metals. ii. ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Phys. Rev.*, 82:403–405. doi:10.1103/PhysRev.82.403.