



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Fabricación y Caracterización de
perovskitas tipo $La_{1-x}Dy_xMn_{1-y}Zn_yO_3$
con sustituciones metálicas

MARIANA RÍOS NARANJO

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá D.C., Colombia

2017

Fabricación y Caracterización de perovskitas tipo $La_{1-x}Dy_xMn_{1-y}Zn_yO_3$ con sustituciones metálicas

MARIANA RÍOS NARANJO

Trabajo presentado como requisito parcial para optar al título de:
Magíster en Ciencias - Física

Directora:
Dra. Gladys Aminta Mendoza Barón

Línea de Investigación: Materiales Magnéticos
Grupo de Investigación: Materiales Magnéticos y Nanoestructuras

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá D.C., Colombia

2017

Dedicado a

***A mi Abuelita Bertica y a la memoria de mi
madre***

*“(the manganites)...These compounds represent, in
microcosm, the interplay of experiment, theory and
application which is at the heart of solid state physics”.*

J.M Coey, M.Viret and S. Von Molnr

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a la profesora Gladys Aminta Mendoza Barón, directora de mi tesis, por todo su apoyo incondicional, compañía y consejo. Así como al grupo de Materiales Magnéticos y Nanoestructuras del departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia, por todos los aportes realizados en mi formación académica, profesional y personal, al profesor Octavio Guzmán por la asesoría y enseñanzas, en especial a José Fernando López, por toda su ayuda, compañerismo y amistad incondicional.

Agradezco a la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Colombia por el apoyo brindado para sacar adelante las medidas requeridas en esta tesis.

Al grupo de investigación en Simulación, Análisis y Modelado en Ciencias Básicas SiAMo y al profesor Emeterio Cruz Salazar - Vicerrector de Investigación de la Universidad ECCI, por la confianza que depositaron en mí, al brindarme herramientas, espacios y apoyo para la finalización de este proceso académico.

De manera especial quiero agradecerle a Estefanía Mendoza, Stefany Murcia, Diana Cubillos y Marcela Duarte por las risas y el compañerismo, sin las cuales este proceso habría sido muy difícil, pero la amistad nos ayuda a conservar el rumbo.

Finalmente quiero agradecer a toda mi familia, por estar presente en este proceso y acompañarme y respaldarme en cada decisión tomada.

Resumen

En este trabajo se estudiaron las propiedades estructurales, magnéticas y magnetotérmicas de muestras de $\text{La}_{0.7}\text{Dy}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_3$ con ($0 \leq y \leq 0.4$) fabricadas por la técnica de reacción de estado sólido. Se evaluaron estructuralmente muestras a diferentes temperaturas de recocido con el fin de optimizar la temperatura de fabricación que exhibiera mayor homogeneidad de fases. Se presentan los resultados de la caracterización cristalográfica de las muestras a diferentes T_{recocido} , mediante el programa Fullprof se realizó el refinamiento rietveld a los difractogramas de RX, se obtuvieron los parámetros de red, volúmen, porcentaje de fases y tamaño de cristalito. De los análisis de magnetización vs T y H evidenciaron las transiciones magnéticas PM-FM en todas las muestras en un rango de $T_c = [30\text{K} - 172\text{K}]$, además se observó una segunda transición a bajas temperaturas cuyo valor T_{onset} indica una transición AF-FM. Los valores de la respuesta magneto térmica de las muestras de $y=0.0$ y $y=0.1$ fueron obtenidas. Para $y=0.0$ en la transición de $T=172\text{K}$ se obtuvo $|\Delta S_M|/\Delta H = 3.99 \text{ JT}^{-1}\text{Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ y para $y=0.1$ en la transición de $T=122\text{K}$ fue $|\Delta S_M|/\Delta H = 3.38 \text{ JT}^{-1}\text{Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$. Lo anterior muestra que la inclusión de Zinc no solo reduce la T_c sino que reduce la capacidad de enfriamiento de estas manganitas.

Palabras clave: manganitas, efecto magnetocalórico, distorsión Jahn Teller, doble intercambio, entropía magnética.

Abstract

This work presents a study on the structural, magnetic and magneto thermic characteristics of $\text{La}_{0.7}\text{Dy}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_3$ manganites doped in the range $0 \leq y \leq 0.4$. The samples were synthesized following the solid-state reaction method. The structure of the samples was evaluated for different annealing temperatures in order to optimize the temperature. At 1200°C homogeneous phases were observed. The XRD of different samples at varied annealing temperatures were fitted by the Rietveld method using the Fullprof program. Thus, the cell parameters, the cell volume, the phase percentage contained in the samples, as well as the crystallite size were obtained. From $M(T,H)$ all samples at $30\text{K} < T_c < 172\text{K}$ showed a PM-FM transition as well as a AF-FM transition at low temperature. The magneto thermal response for $y=0$ was $|\Delta S_M|/\Delta H = 3.99 \text{ JT}^{-1}\text{Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ at the transition temperature $T_c = 172\text{K}$. For $y=0.1$ the value was $|\Delta S_M|/\Delta H = 3.38 \text{ JT}^{-1}\text{Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ at $T_c = 122\text{K}$. In this order of ideas, it can be concluded that the inclusion of Zinc not only reduces the T_c but also reduces the cooling capacity of these manganites.

Keywords: Manganites, Magnetocaloric Effect (MCE), Jahn Teller distortion, Double Exchange, magnetic entropy

Contenido

| | Pág. |
|---|-------------|
| Resumen | VIII |
| Abstract | IX |
| Lista de figuras | XI |
| Introducción | 1 |
| 1. Marco Teórico | 7 |
| 1.1 Manganitas tipo perovskitas..... | 7 |
| 1.2 Campo Cristalino y Efecto Jahn Teller | 9 |
| 1.3 Interacciones Magnéticas..... | 12 |
| 1.4 Magnetización y Entropía | 16 |
| 1.5 Transiciones de fase..... | 19 |
| 2. Aspectos experimentales | 21 |
| 2.1 Método de Reacción de estado sólido..... | 21 |
| 2.1.1 Parámetros y proceso de fabricación | 23 |
| 2.2 Técnicas de Caracterización Utilizadas | 25 |
| 2.2.1 Difracción de Rayos x..... | 25 |
| 2.2.2 Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM) | 28 |
| 3. Resultados | 32 |
| 3.1 Caracterización estructural..... | 32 |
| 3.2 Caracterización magnética | 39 |
| 3.2.1 Medidas de M vs T | 39 |
| 3.2.2 Medidas de M vs H..... | 42 |
| 4. Análisis de resultados | 44 |
| 4.1 Análisis estructural..... | 44 |
| 4.1.1 Factor de Tolerancia..... | 44 |
| 4.1.2 Análisis cristalográfico | 45 |
| 4.2 Comportamiento Magnético | 56 |
| 4.3 Comportamiento Magnetocalórico | 61 |
| 4.3.1 Entropía magnética para $y=0.0$ | 61 |
| 4.3.2 Entropía magnética para $y=0.1$ | 62 |
| 4.3.3 Coeficientes de Landau..... | 67 |
| 5. Conclusiones | 69 |
| 6. Perspectivas | 72 |
| 7. Apéndice | 73 |
| Anexo: Artículo y ponencias | 78 |
| Bibliografía | 86 |

Lista de figuras

| | <u>Pág.</u> |
|--|-------------|
| Figura 1-1 Estructura Perovskita Cúbica ABX ₃ (caso ideal)..... | 7 |
| Figura 1-2 Representación de una perovskita sin distorsionar (Izquierda). Representación de una perovskita distorsionada a lo largo del eje <i>c</i> (Derecha). | 8 |
| Figura 1-3 representación radial de los orbitales $dx^2 - y^2$, dz^2 del manganeso, los puntos rojos representan las cargas puntuales electrónicas que considera la teoría del campo cristalino | 10 |
| Figura 1-4 Desdoblamiento de energía del nivel d para el ion Mn, por el efecto del campo cristalino octaédrico. | 10 |
| Figura 1-5. Consecuencia energética – estructural del efecto Jahn Teller para el ion de manganeso en el entorno octaédrico | 11 |
| Figura 1-6 llenado de electrones para el ion Mn^{3+} | 12 |
| Figura 1-7 Tipo de ordenamiento antiferromagnético presentes en manganitas. El signo (+) indica que los espines del ión metálico se orientan en una dirección y el signo (-) indica que los espines del ión metálico se orientan en dirección opuesta | 13 |
| Figura 1-8 Acoplamiento antiferromagnético M-O-M por mecanismo de Súper Intercambio (parte superior). En la parte inferior (A), se muestra el estado base. B y C corresponden dos estados excitados posibles originados en la deslocalización del electrón | 14 |
| Figura 1-9 Desplazamiento del electrón e_g del átomo Mn^{3+} (izquierda) al átomo Mn^{4+} (derecha), como efecto del doble intercambio. a. Permitido, b. No permitido. | 16 |
| Figura 1-10 Representación del ordenamiento de los momentos magnéticos de un sistema cuando se aplica campo magnético. | 17 |
| Figura 2-1 Difusión de los átomos de la mezcla, formando cuellos entre los granos de los precursores | 22 |
| Figura 2-2 Diagrama esquemático del proceso de difracción en una celda periódica, en la cual se cumple la condición de Bragg | 26 |
| Figura 2-3 Representación esquemática de un magnetómetro de muestra vibrante | 29 |
| Figura 3-1 Difractogramas de las muestras recocidas a 800°C. Con * se identifican picos que desaparecerán cuando las muestras son recocidas a 1000°C. | 33 |
| Figura 3-2 (arriba) Difractogramas de las muestras recocidas hasta 1000° C. (Abajo) Se presentan algunos de los planos del Dy ₂ O ₃ (en rojo) y planos de la manganita (en negro). | 35 |
| Figura 3-3 Difractograma de la muestra $y=0.1$ recocidas a 1000° C. En el acercamiento se identifica la presencia de picos identificables con diferentes fases. | 36 |
| Figura 3-4 Difractogramas de la manganita $La_{0.7}Dy_{0.3}Mn_{1-y}Zn_yO_3$ recocida a 1100°C, para diversos dopajes de Zn | 37 |
| Figura 3-5 (superior) Difractogramas de la manganita $La_{0.7}Dy_{0.3}Mn_{1-y}Zn_yO_3$ recocida a 1200°C, para los diferentes dopajes de Zn. (inferior) Ampliación del plano [112]..... | 38 |

| | |
|---|----|
| Figura 3-6 Medidas Magnetización vs Temperatura. Se emplearon 0.05g \pm 0.01g de material $y=0.0$. En el inset se presenta la derivada de la curva de magnetización para obtener T_c | 39 |
| Figura 3-7 Medidas Magnetización-FC vs Temperatura. Se emplearon 0.06 \pm 0.01 g de material $y=0.1$ | 40 |
| Figura 3-8 Medidas Magnetización vs Temperatura. Se emplearon 0.04 \pm 0.01 g de material $y=0.2$ | 40 |
| Figura 3-9 Medidas Magnetización vs Temperatura. Se emplearon 0.06 \pm 0.01 g de material $y=0.3$ | 41 |
| Figura 3-10 Medidas Magnetización vs Temperatura. Se emplearon 0.06 \pm 0.01 g de material $y=0.4$ | 41 |
| Figura 3-11 Medidas comparativas de M Vs H para la muestra $y=0.0$ para $T>T_c$ y $T<T_c$ | 42 |
| Figura 3-12 Medidas comparativas de M Vs H para las muestras $y= 0.1$ para $5K<T<153K$. El inset describe las curvas M vs H para 17K y 138 K..... | 43 |
| Figura 4-1 Dependencia del factor de tolerancia con el dopaje de Zn..... | 45 |
| Figura 4-2 Comparación de los parámetros de red a, b de la celda unidad en función del dopaje de Zn en la muestra para $T_{recocido}=1000^\circ C$. Fase $Pnma$ (izquierda) y $Pbnm$ (derecha). | 49 |
| Figura 4-3 Comparación de los parámetros de red a, b de la celda unidad en función del dopaje de Zn en la muestra para $T_{recocido}=1100^\circ C$. Fase $Pnma$ (izquierda) y $Pbnm$ (derecha). | 49 |
| Figura 4-4 Comparación de los parámetros de red a, b de la celda unidad en función del dopaje de Zn en la muestra para $T_{recocido}=1200^\circ C$. Fase $Pnma$ (izquierda) y $Pbnm$ (derecha). | 50 |
| Figura 4-5 Variación de las fases con el incremento de Zn | 51 |
| Figura 4-6 Distribución porcentual de fases como función de la concentración y para $T_{recocido}=1200^\circ C$ | 51 |
| Figura 4-7 Variación del volumen de las celdas con simetrías $Pbnm$ y $Pnma$, de muestras recocidas a $1200^\circ C$ | 52 |
| Figura 4-8 Representación de las fases presentes en la manganita $La_{0.7}Dy_{0.3}Mn_{0.9}Zn_{0.1}O_3$ ($0.0 \leq y \leq 0.4$) utilizando el programa Vesta | 52 |
| Figura 4-9 Comparación de la distancia $Mn-O$ apical (cuadrados cerrados) y en el plano (círculos cerrados) de las muestras recocidas a $1000^\circ C$ [59], con respecto a las reportadas [13] (símbolos abiertos)..... | 54 |
| Figura 4-10 Variación de los ángulos de enlace $Mn-O-Mn$ en función del dopaje de Zn. En donde θ_1 representa el ángulo formado por el enlace $Mn-O-Mn$ en el plano ab , y θ_2 al ángulo formado por el enlace $Mn-O-Mn$ apical (eje c)..... | 54 |
| Figura 4-11 Comportamiento de las longitudes de enlace $Mn-O$ en los octaedros, en función del dopaje, en donde $L1$ es la distancia $Mn-O$ en el plano ab y $L2$ es la distancia $Mn-O$ en la dirección apical (c)..... | 55 |
| Figura 4-12 Comportamiento del tamaño de cristalito en función del incremento de Zn en la manganita..... | 56 |
| Figura 4-13 Derivadas de la magnetización como función de la temperatura para $y=0.1$ FC y ZFC..... | 57 |
| Figura 4-14 Medidas de magnetización vs temperatura a FC ($H=0,01T$) de todas las muestras | 58 |
| Figura 4-15 Variación de la temperatura de curie con la concentración..... | 59 |
| Figura 4-16 Variación de la temperatura T_{SG} con la concentración | 60 |
| Figura 4-17 a Primer cuadrante M vs H. b. Efecto magnetocalórico de $La_{0.7}Dy_{0.3}MnZnO_3$ a partir de isotermas de magnetización | 61 |
| Figura 4-18 Aplicación del criterio de Banerjee en las curvas de Arrot para la muestra $y=0.0$ | 62 |

| | |
|---|----|
| Figura 4-19 Medidas comparativas de M Vs H para las muestras $y= 0.1$ para $5K < T < 153K$. El inset describe las curvas M vs H para $17K$ y $138 K$. Se resalta en el círculo, la reducción de la magnetización para $5K$ respecto a $17K$ | 63 |
| Figura 4-20 Cuadrante 1 de las isothermas M vs H , obtenidas incrementando el campo, para la muestra 0.1 | 63 |
| Figura 4-21 Cambio en la entropía magnética para $y=0.1$ a. Alrededor de la temperatura de la temperatura anómala y b. alrededor de la temperatura de curie..... | 64 |
| Figura 4-22 Representación del cambio en la entropía para las transiciones magnéticas de $y=0.1$ | 65 |
| Figura 4-23 Isothermas H/M vs M^2 para $y=0.1$ alrededor de T_c | 66 |
| Figura 4-24 Isothermas H/M vs M^2 para $y=0.1$ alrededor de la temperatura de la transición anómala | 66 |
| Figura 4-25 Comportamiento de los coeficientes de Landau para la muestra $y=0.0$ | 67 |
| Figura 4-26 Comportamiento de los coeficientes de Landau para la muestra $y=0.1$ alrededor de las dos temperaturas de transición | 68 |

Lista de tablas

| | <u>Pág.</u> |
|--|-------------|
| Tabla 2-1 Precursores y temperaturas de recocido para manganitas dopadas | 22 |
| Tabla 2-2 Reactivos Químicos..... | 23 |
| Tabla 2-3 Fases del proceso de fabricación realizadas | 24 |
| Tabla 2-4 Características Mufla | 24 |
| Tabla 2-5 Procesos térmicos utilizados durante el proceso de fabricación | 25 |
| Tabla 2-6 Características del Difractómetro..... | 27 |
| Tabla 2-7 Parámetros de medida para Magnetización vs Temperatura (M vs T) para las muestras..... | 30 |
| Tabla 2-8 Secuencia de ensayo de Magnetización vs Temperatura..... | 30 |
| Tabla 2-9 Parámetros de Medición para las curvas de M vs H | 31 |
| Tabla 2-10 Proceso realizado para las medidas de magnetización en función del campo magnético | 31 |
| Tabla 4-1 Parámetros de celda como función del dopaje para muestras recocidas a $T=1000^{\circ}\text{C}$, para los sistemas cristalinos, ortorrómbico y trigonal | 46 |
| Tabla 4-2 Parámetros de celda como función del dopaje para muestras recocidas a $T=1100^{\circ}\text{C}$, para los sistemas cristalinos, ortorrómbico y trigonal | 47 |
| Tabla 4-3 Parámetros de celda como función del dopaje para muestras recocidas a $T=1200^{\circ}\text{C}$, para los sistemas cristalinos, ortorrómbico y trigonal | 48 |
| Tabla 4-4 parámetros asociados a la distorsión de los octaedros de la estructura perovskita en función del dopaje de Zn | 53 |
| Tabla 4-5 Temperaturas de transición para muestras con $0 \leq y \leq 0.4$ sin campo magnético aplicado | 59 |
| Tabla 4-6 Temperaturas de transición para muestras con $0 \leq y \leq 0.4$ con campo magnético aplicado ($H=0.01\text{T}$)..... | 59 |
| Tabla 4-7 Valores obtenidos para la cuantificación del efecto magnetocalórico: $\Delta SM/\Delta H$ | 62 |
| Tabla 4-8 Valores obtenidos para la cuantificación del efecto magnetocalórico: $\Delta SM/\Delta H$ | 65 |

Introducción

La familia perovskita debe su nombre al mineral CaTiO_3 , y puede ser descrito de manera general mediante la estructura ABO_3 presente en gran cantidad de materiales. Si bien la estructura cristalina ideal es cúbica, no es común, incluso en la perovskita mineral [1], presentando una amplia variedad de estructuras (tetragonal, ortorrómbica, hexagonal). Lo anterior se refleja en un amplio rango de dopajes o sustituir sin modificación de la estructura base ABO_3 . La manganita es una de aquellos compuestos de la familia perovskita, y su estructura base corresponde al LaMnO_3 .

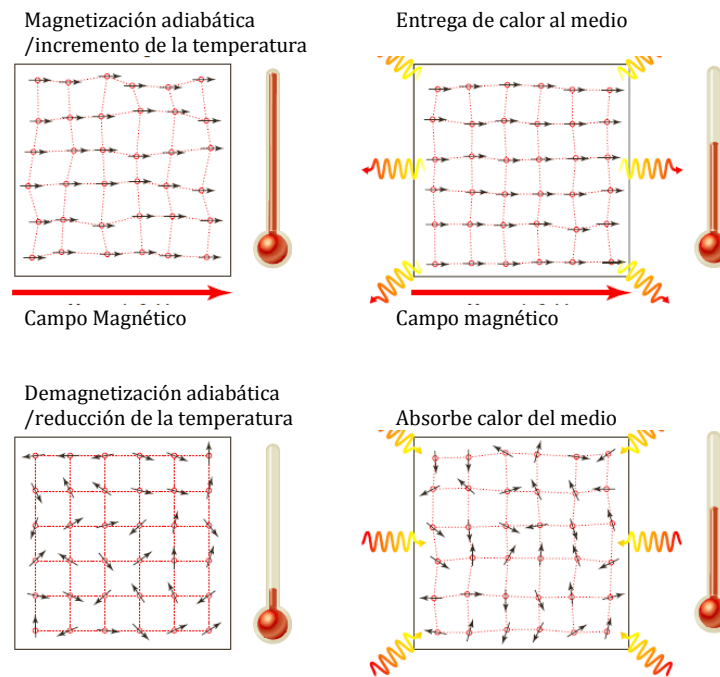
El estudio del comportamiento estructural, magnético y eléctrico en manganitas LaMnO_3 , con sustituciones parciales de átomos divalentes y/o trivalentes en los sitios A y B de la estructura, han permitido obtener información acerca de cómo los efectos en el balance de las valencias, distorsiones estructurales e interacción de diferentes redes magnéticas, promueven la existencia de una gran variedad de comportamientos.

En un estudio de manganitas policristalinas de AMnO_3 (A= La, Ca, Sr y Ba)[2] se encontró una fuerte relación entre los dopajes del sitio A y la presencia de fases ferromagnéticas o antiferromagnéticas dependiente de las valencias mixtas en el manganeso introducidas por el dopaje. Por otra parte, el estudio de manganitas $\text{LaMn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M=Co, Ni, Zn, Li, Rh, Ga), con dopajes en los sitios B de la estructura [3] mostró un comportamiento ferromagnético para las sustituciones con Co y Ni ó sustituciones de Li y Zn, con incremento de la conductividad. Por el contrario, las sustituciones con Rh y Ga exhibieron un débil ferromagnetismo y una alta resistividad eléctrica con respecto a la muestra patrón LaMnO_3 . Las manganitas han sido evaluadas a través, entre otras, de sus propiedades magnéticas y magnetocalóricas [4]. Esta riqueza de comportamientos inducidos por dopaje hacen de las manganitas un material versátil de gran interés para el estudio de las interacciones que coexisten en lo magnético, elástico, eléctrico o térmico.

El Efecto Magneto-Calórico (EMC) es una de las propiedades que hacen de las manganitas un material de interés tecnológico, principalmente por la posibilidad de reducir el uso de gases

de efecto invernadero en procesos de refrigeración. El efecto magnetocalórico es comúnmente definido como el calentamiento reversible que sufre un material en la transición ferro-paramagnética durante el ordenamiento de sus momentos magnéticos. Un incremento en el campo reduce el desorden de los momentos magnéticos. Si la magnetización se realiza de manera adiabática la entropía permanece constante, por lo tanto el ordenamiento de los momentos magnéticos serán compensados por un incremento en el desorden del arreglo atómico, esto es un incremento en la temperatura o calentamiento magnético adiabático. Este efecto fue descubierto por Emil Warburg en 1881 cuando trabajaba con muestras de hierro [5]. En la figura A se presenta la aplicación del efecto magnetocalórico en ciclos de refrigeración magnética.

Figura A. Etapas ciclo refrigeración magnética [6]



Este tipo de aplicación ha sido de interés históricamente en el desarrollo de máquinas térmicas eficientes; los trabajos de Langevin (1905), Picard y Weiss (1918), Debye y Giauque (1927) [7] permitieron la obtención de ciclos de refrigeración magnética a temperaturas cercanas a las del helio líquido. En años posteriores se siguió avanzando en el desarrollo de estas tecnologías y especialmente a partir de 1997 se evidencia un interés en la investigación del EMC, por una parte debido a la posibilidad de obtener información acerca de las transiciones de fase magnéticas y magnetoestructurales y por otro lado aumentar las aplicaciones en ciclos y

máquinas térmicas, debido, entre otros, a los trabajos a temperatura ambiente de Pecharsky y Gschneider con un efecto mucho más visible [7].

Son muchos los materiales que exhiben el EMC, tales como aleaciones Heusler [8] (de la forma $Ni-Mn-Z$, $Z= Sn, In, Ga$), aleaciones tipo $Gd_5Si_2Ge_2$ [9], compuesto tipo $La(Fe_{1-x}M_x)$ [10] y manganitas basadas en tierras raras y metales de transición y otras de tipo $MnAs$, $MnFe_{1-x}$, $Mn_5Ge_{3-x}Si$ [4]. Como se mencionó, las manganitas aparecen reportadas como materiales potenciales para aplicaciones de este efecto, lo cual hace de interés encontrar las sustituciones que mejoren las temperaturas de trabajo de dichos compuestos y su capacidad de enfriamiento.

Se ha identificado que la inclusión de disprosio en el sitio A de manganitas, genera una distorsión ocasionada por la disminución del radio iónico, lo cual influye en la longitud de los enlaces de manganeso y oxígeno que tiene esta estructura [11]

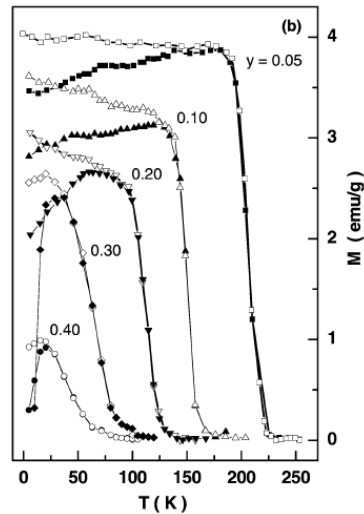
Con respecto a las sustituciones parciales de Zn por Mn en manganitas de $LaMnO_3$ presentan una transición de fase estructural de romboédricas a ortorrómbicas para bajos dopajes, en muestras con rango de dopado estequiométrico de [0.05 – 0.4], esta transición está asociada a la deformación que puede inducirse en los octaedros de la estructura perovskita, debido a la diferencia de radio iónico entre el Zn y Mn [12] [13].

Con respecto a los efectos magnéticos generados por la sustitución parcial de Zn por Mn , se ha reportado una disminución en la temperatura crítica y en la magnetización de saturación con el incremento del dopaje de *zinc* (Zn), resultados obtenidos por medio de curvas $MvsT$ [13], como se muestra en la figura B.

La inclusión de átomos de Zn^{2+} promueve la creación de Mn^{4+} con el fin de balancear el compuesto eléctricamente, lo cual induciría en una primera aproximación un aumento en la respuesta ferromagnética, pero como el Zn es un ión no magnético, el incremento de este en los sitios B de la red, rompe las cadenas de iones magnéticos y la consecuente disminución de la respuesta magnética de las muestras estudiadas por algunos autores.

A partir de las curvas de la figura B, se observa que en presencia de campo magnético externo, la magnetización tiende a crecer (como es de esperarse), sin embargo en ausencia de campo, el valor de la magnetización coincide con la curva FC (field cooled) hasta cierto punto y luego se presenta una reducción en la magnetización, la cual es más apreciable para mayores concentraciones de Zn .

Figura B. Curvas de magnetización en función de la temperatura para los compuestas $LaMn_{1-y}Zn_yO_3$ con $0.05 \leq y \leq 0.4$ las medidas se realizaron en dos configuraciones ZFC (símbolos rellenos) y FC (símbolos huecos)[13].



Este fenómeno indica la ocurrencia de efectos tipo vidrio de espín, los cuales son una consecuencia del debilitamiento de la interacción de doble intercambio característica de compuestos basados en manganeso.

Se ha encontrado en algunos compuestos que la inclusión de pequeñas cantidades de Zn , promueve el EMC a temperatura ambiente (Large Magnetocaloric Effect). Aunque poco se ha estudiado las consecuencias de la inclusión del Zn en el comportamiento magnetocalórico de manganitas [6].

Para decidir el tipo de sustitución que se emplearía en este trabajo se tuvo en cuenta que las sustituciones metálicas en el manganeso han sido poco reportadas con elementos del grupo IIIB los cuales también son metales de transición. Recientes algunos trabajos muestran al Zn como sustituto en manganitas con respuesta magnetocalórica a temperatura ambiente [14], dado que esta sustitución induce la existencia de valencia 4+ en manganitas. Este trabajo se orientó al estudio de sustituciones de manganeso por Zn en el sitio B de la estructura, considerando además una pequeña sustitución en el sitio A, en el cual fue incluido un porcentaje fijo de disprosio Dy .

Finalmente, es importante mencionar que se han definido algunos criterios generales para la escogencia de materiales con propiedades magnetocalóricas, los cuales se describen fenomenológicamente a continuación [15]:

- Grandes cambios en la entropía magnética y grandes cambios adiabáticos de temperatura.
- Grandes cambios en la densidad de entropía magnética (este es un factor que contribuye en la eficiencia de trabajo del material).
- Valores pequeños de entropía en la red (alta temperatura de Debye).
- Histéresis magnética cercana a cero (esto está relacionado con la eficiencia de trabajo en el efecto magnetocalórico) y térmica muy pequeña.
- Valores inferiores de calor específico y gran conductividad térmica (esto asegura notablemente un rápido cambio de temperatura y un rápido intercambio de calor).
- Materiales que presenten la fase ferromagnética para minimizar las pérdidas de entropía interna de realineación de los espines, como sería el caso de ferrimagnéticos, anti ferromagnéticos, vidrios de espín, etc.
- Materiales con transiciones de fase de primer orden para tener mayor respuesta en la entropía magnética.

Algunos de estos criterios son analizados en este trabajo de acuerdo a la respuesta magnética del compuesto y a la obtención de la entropía magnética y de la capacidad de enfriamiento. Esta tesis de maestría se enfoca en el estudio de las propiedades estructurales, morfológicas, magnéticas y térmicas de un nuevo material tipo perovskita $\text{La}_{0.7}\text{Dy}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 0.4$) con dopaje metálico en el sitio B de la perovskita simple LaMnO_3 . Fueron fabricadas 5 muestras con el método de reacción de estado sólido y posteriormente las muestras en polvo fueron caracterizadas estructuralmente, utilizando difracción de rayos x (DRX) y magneto-térmicamente utilizando un magnetómetro de muestra vibrante acoplado a un Sistema de Medidas de Propiedades Físicas.

En el capítulo 1 se presenta una revisión de conceptos teóricos requeridos en el análisis de estos materiales. En el capítulo 2 se describe el método experimental de fabricación de los materiales a diferentes temperaturas de recocido, así como las técnicas utilizadas en la caracterización de los mismos. En el capítulo 3 se presentan los resultados de las técnicas empleadas. El capítulo 4 presenta el análisis de la estructura cristalina y descripción de las fases presentes para las diferentes temperaturas de recocido. Se incluye el análisis de distorsiones de las celdas, así como tamaño de cristalito de muestras recocidas a 1200°C. Se

presenta además el análisis de la respuesta magnética en función de la temperatura para las manganitas recocidas a 1200°C.

Además se presenta el análisis del comportamiento magnético y de la respuesta magnetocalórica de las muestras de $y=0.0$ y $y=0.1$ encontrando valores que cuantifican dicho comportamiento: cambio máximo de la entropía magnética en función del campo aplicado.

Finamente se presentan las conclusiones, algunas perspectivas del trabajo y un anexo que muestra el artículo publicado, con los resultados parciales de esta tesis, así como las presentaciones orales en dos eventos científicos.

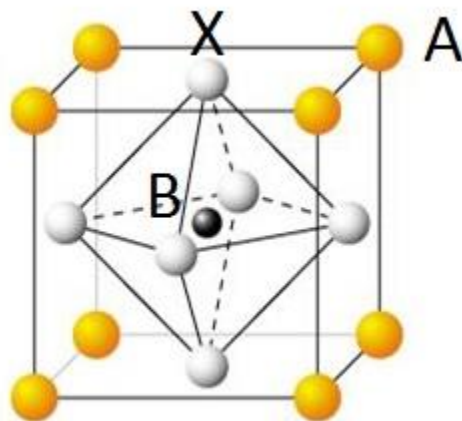
1. Marco Teórico

1.1 Manganitas tipo perovskitas

Las manganitas en muchos casos presentan una estructura tipo perovskita, la cual se define como una estructura de la forma ABX_3 (ver figura. 1-1). Idealmente el ordenamiento en este tipo de cristales corresponde a una celda cúbica, en donde A y B son cationes de tierras raras y de elementos metálicos y X son aniones de elementos no metálicos, generalmente oxígenos (O).

En la estructura química cada catión B , define el vértice de la estructura cúbica y se enlaza con los aniones que lo rodean, formando enlaces $[BX_6]$ y el catión A se ubica en el centro del cubo quedando rodeado por ocho octaedros con vértices compartidos.

Figura 1-1 Estructura Perovskita Cúbica ABX_3 (caso ideal) [16]



A (La, Ca,...)

B (Mn, Fe,...)

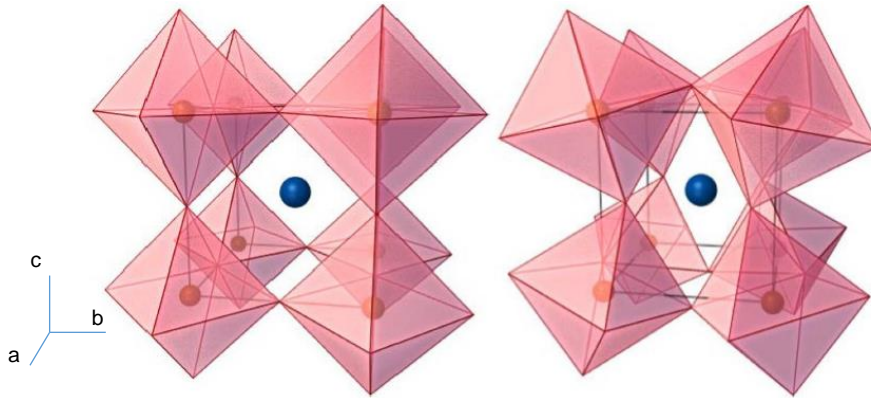
X (O)

Es de interés en estos compuestos, estudiar los efectos estructurales que tiene la inclusión de diferentes iones (dopajes de los iones iniciales, con sustituciones de ellos por otros elementos) en los sitios A y B de la estructura, lo cual en la mayoría de situaciones provoca distorsiones

como consecuencia de la relación de los radios iónicos de los elementos presentes. La versatilidad química de la estructura perovskita admite muchas variantes de los iones que la conforman, mostrando una amalgama de sistemas cristalinos, desde la red cúbica hasta las hexagonales.

Cuando el catión A es demasiado pequeño con relación a los cationes B , los octaedros del entorno del sitio B , cuyos ejes están alineados en una perovskita ideal, se inclinan y giran, ver figura 1-2; la estructura cambia alrededor de los cationes A , reduciendo la simetría y alterando las propiedades ópticas, elásticas y eléctricas, entre otras [17].

Figura 1-2 Representación de una perovskita sin distorsionar (Izquierda). Representación de una perovskita distorsionada a lo largo del eje c (Derecha). [18]



Una estimación inicial del grado de distorsión de una perovskita, viene dado por el factor de Goldschmidt, quien propuso en la década de 1920, una manera de estimar la estabilidad química de este tipo de compuestos, denominado factor de tolerancia t (ecuación 1-1) [19]. En el análisis de Goldschmidt se consideran las características iónicas del compuesto a partir de los radios de los cationes y aniones y de los enlaces formados, permitiendo estimar el nivel de distorsión del compuesto con respecto a la perovskita cúbica ideal.

$$\tau = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.1)$$

Dónde r_A , r_B corresponden a los radios iónicos de los cationes y r_O el radio iónico del oxígeno. Si consideramos una manganita dopada de la forma $Ln_{1-x}A'_xMn_{1-y}M'_yO_3$, la expresión del factor de tolerancia podrá escribirse como se muestra en la ecuación (1.2) y en cuyo caso $r_{A'}$ y $r_{M'}$ son los radios iónicos de los átomos dopantes.

$$\tau = \frac{(1-x)r_{Ln} + xr_{A'} + r_o}{\sqrt{2}[(1-y)r_{Mn} + yr_{M'} + r_o]} \quad (1.2)$$

Si $\tau \approx 1$, se presenta una leve distorsión provocando que la celda cúbica se vuelva romboédrica, lo cual implica una rotación de los octaedros BX_6 . Cuando el factor de tolerancia es $1 > \tau > 0.91$ se ha encontrado que la perovskita es ortorrómbica levemente distorsionada, lo cual implica que los ángulos de enlaces de B-O-B se reducen de 180° a 161° . Si el ángulo de enlace se reduce más, tenemos perovskitas ortorrómbicas tipo O', las cuales son altamente distorsionadas, en las manganitas la causa de esta fuerte distorsión se debe al efecto Jahn Teller de los iones Mn^{3+} [20].

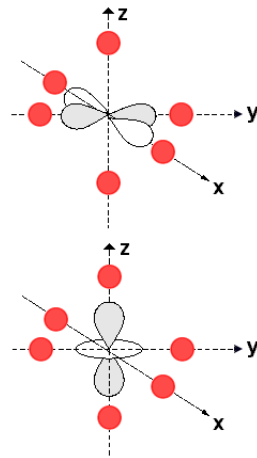
En las manganitas, cuya forma general es $LnMnO_3$ (con Ln una tierra rara ocupando el sitio A), la diferencia de tamaños entre los iones del sitio A y los aniones, producen una tensión en el cristal y una compresión en los enlaces $Mn-O$ [21], en la mayoría de casos produciendo una inclinación de los octaedros MnO_6 y cambiando las propiedades del material.

1.2 Campo Cristalino y Efecto Jahn Teller

Considerando el caso general de una perovskita de $LaMnO_3$, el catión de manganeso tendrá una valencia Mn^{3+} , estará rodeado por un entorno octaédrico de átomos de O^{2-} , y experimentará un campo cristalino originado por la repulsión electrostática generada por los electrones del orbital p del oxígeno hacia los electrones del nivel d del manganeso. Como se observa, la configuración electrónica del ion Mn^{3+} es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^4$ por lo cual el nivel d se encuentra parcialmente lleno. Este nivel d en los metales de transición es de especial interés, pues las propiedades magnéticas, eléctricas y estructurales están asociadas a él.

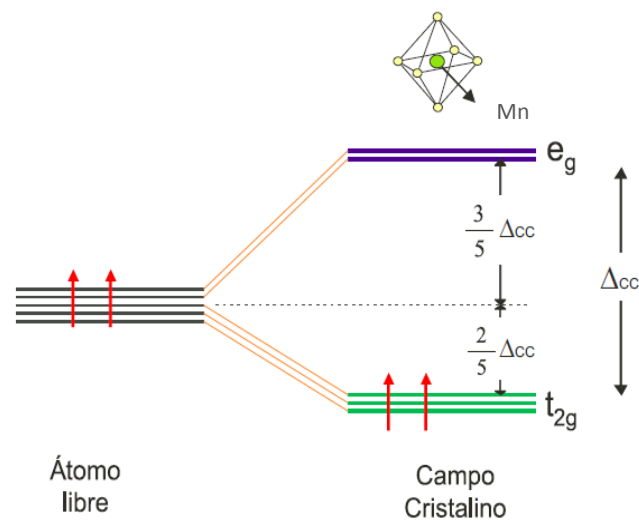
Los enlaces al interior del octaedro se producen mediante la superposición de las funciones de onda de los átomos de Mn en el centro del octaedro con los átomos de oxígeno en los vértices. Los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} y del manganeso se denominan orbitales e_g y los tres orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} cuales se denominan orbitales t_{2g} . En el caso del oxígeno los orbitales del anión se tienen orbitales p_x , p_y , p_z orientados a lo largo de los ejes x , y , z , como se muestra en la figura 1-3.

Figura 1-3 representación radial de los orbitales $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} del manganeso, los puntos rojos representan las cargas puntuales electrónicas que considera la teoría del campo cristalino [22].



Como consecuencia de la superposición y de la anisotropía electrónica que se genera por la presencia de los electrones del oxígeno, se produce un incremento en la energía de los orbitales e_g y una disminución de la energía de los t_{2g} , lo cual implica que el nivel d se divide en dos niveles con doble y triple degeneración respectivamente, como se representa en el esquema de la figura 1-4. La cantidad $\Delta(E_{e_g} - E_{t_{2g}})$, que representa la diferencia energética entre los niveles e_g y t_{2g} se denomina energía del campo cristalino Δ_{cc} .

Figura 1-4 Desdoblamiento de energía del nivel d para el ion Mn, por el efecto del campo cristalino octaédrico. [23]

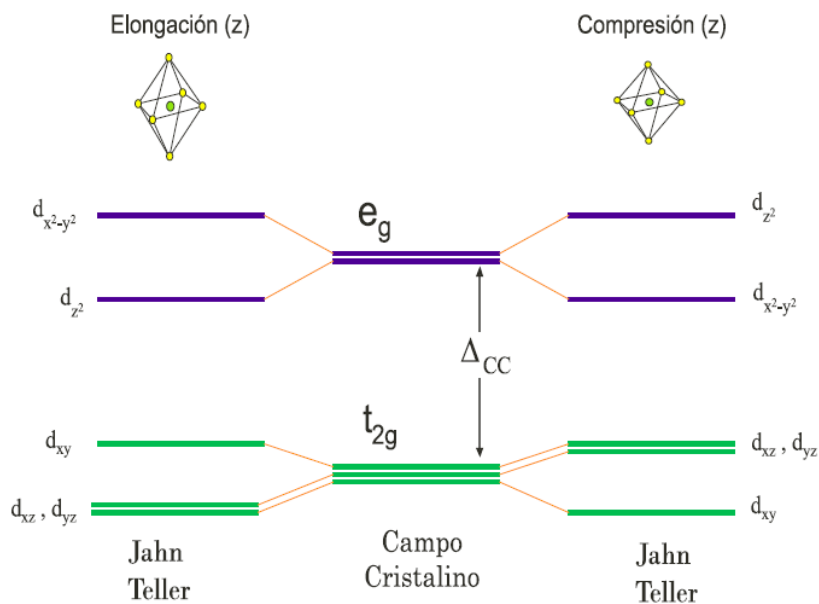


Los orbitales e_g y t_{2g} están degenerados, el sistema induce una distorsión espontánea de tipo estructural con el fin de minimizar su energía. Esta distorsión se conoce como efecto Jahn Teller y se refiere a una distorsión geométrica del octaedro y se origina en aquellas configuraciones electrónicas donde se tienen orbitales parcialmente llenos y donde los electrones pueden localizarse en otros orbitales para minimizar la energía del sistema. (Por ejemplo no se presenta efecto Jahn Teller en octaedros con centro Mn^{4+}).

La distorsión Jahn Teller puede producir un alargamiento del octaedro en el eje z ó *eje c* y un encogimiento en los ejes x e y . Esta distorsión permite que los lóbulos del orbital d_{z^2} se alejen de las cargas negativas de los oxígenos apicales permitiendo que su energía disminuya, sin embargo los lóbulos del orbital $d_{x^2-y^2}$, se acercarán más a los oxígenos del plano a-b del octaedro generando un aumento en su energía (izquierda de la figura 1-5).

A su vez, el octaedro puede reducir su longitud en el eje z y estirarse en los ejes x , y de manera simultánea, lo cual implica una reducción en la energía del orbital $d_{x^2-y^2}$ y un incremento energético del orbital d_{z^2} (derecha de la figura 1-5).

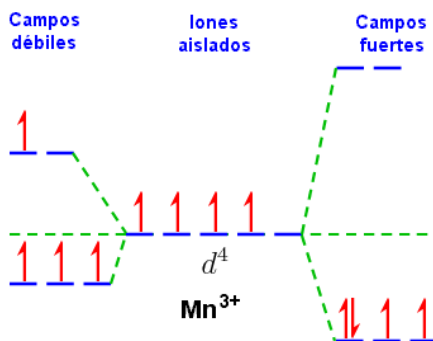
Figura 1-5. Consecuencia energética – estructural del efecto Jahn Teller para el ion de manganeso en el entorno octaédrico [23]



La distribución de los electrones en los niveles e_g y t_{2g} , depende de la competencia entre la energía del campo cristalino y el costo energético debido a la repulsión electrostática para ubicar dos electrones en un mismo orbital, conocida como energía de paridad [24].

De esta manera, si la energía del campo cristalino es menor que la energía de paridad (campo débil), cada electrón ocupará de forma individual un orbital antes que uno de los orbitales quede doblemente ocupado. Por el contrario si la energía del campo cristalino es mayor que la energía de paridad (campo fuerte), los electrones ocuparán primero los niveles energéticos más bajos, hasta que queden totalmente llenos y después serán ocupados los niveles con mayor energía, como se ilustra en las figura 1-6.

Figura 1-6 llenado de electrones para el ion Mn^{3+} [22]



1.3 Interacciones Magnéticas

En las manganitas, se ha encontrado que la estructura $LaMnO_3$ presenta un ordenamiento antiferromagnético originado por la interacción de superintercambio entre los iones Mn^{3+} a bajas temperaturas [25]. Las manganitas han sido estudiadas por muchos autores con diferentes dopajes y sustituciones de manera que el comportamiento eléctrico y magnético ofrece una amplia gama de fases. En este trabajo se han realizado dos sustituciones: el Dy sustituye parcialmente al La y el Zn parcialmente al Mn . Esta última inclusión de átomos con valencia 2+, significa que algunos iones Mn tendrán valencia 4+. La aparición de una relación Mn^{3+}/Mn^{4+} genera otro mecanismo de intercambio magnético, el doble intercambio, dando lugar a un comportamiento ferromagnético. En este trabajo nos referiremos fundamentalmente a estos dos tipos de interacción de intercambio.

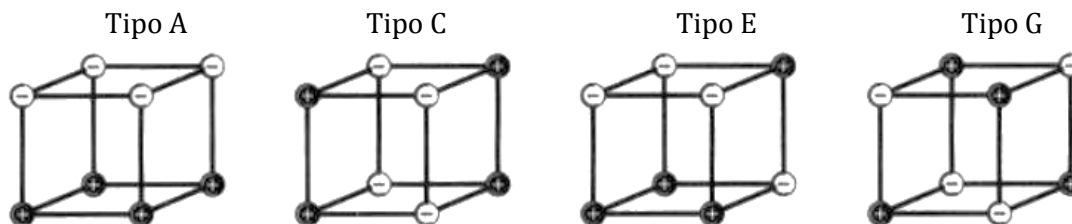
El **superintercambio** es un mecanismo de interacción magnética, que propone un acoplamiento de dos iones magnéticos no vecinos de igual momento magnético (del nivel $3d$), a través de un ion no magnético que conecta a ambos, es decir, la mediación es a través de un anión paramagnético. [26]

P.W. Anderson propuso inicialmente un modelo de cuatro electrones en una molécula lineal considerando que el estado base corresponde a cada catión (d_1 y d_2) y dos electrones en el mismo estado p en un anión intermedio, y luego lo trasladó al caso del óxido de manganeso. [27]. Existen diferentes formas de ordenamiento antiferromagnético a través de este mecanismo, las cuales se representan en la figura 1-7 [29]. El modelo de Anderson se basa en las siguientes consideraciones:

- No hay superposición de las funciones de onda de los orbitales d de los cationes.
- Existe una probabilidad distinta de cero de que uno de los electrones p del anión pase a uno de los cationes.
- Que ese estado esté acoplado magnéticamente con el estado d de ese ión magnético.

Posteriormente, Anderson introdujo el modelo de los orbitales moleculares formados por una combinación lineal de los orbitales $3d$ de los cationes con los orbitales p de los aniones, combinación que origina los orbitales moleculares ligantes (ocupados por los electrones de los aniones) y los antiligantes (principalmente ocupados por los electrones $3d$)

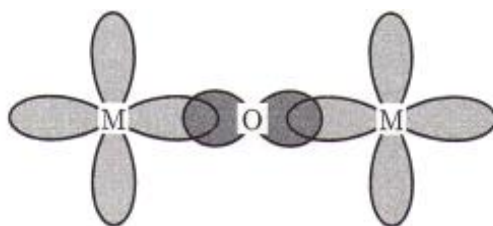
Figura 1-7 Tipo de ordenamiento antiferromagnético presentes en manganitas. El signo (+) indica que los espines del ión metálico se orientan en una dirección y el signo (-) indica que los espines del ión metálico se orientan en dirección opuesta [29].



En un sistema compuesto por dos átomos metálicos magnéticos M con electrón en e_g intermediados por un oxígeno cercanos, la superposición de las funciones de onda del M y el O

harán que se generen orbitales moleculares en los que el electrón del ion Mn^{3+} [$3d(e_g)$] y el electrón del orbital $2p$ del oxígeno se organizarán de manera antiparalela. Así el segundo electrón del oxígeno se ordenará simultáneamente con el (e_g) del segundo M [28]. Cuando los dos cationes tienen el mismo momento magnético, desde el punto de vista energético, se favorece el ordenamiento antiparalelo de sus espines, es decir un comportamiento antiferromagnético. Esto ha sido representado en la figura 1-8 en donde los espines de la primera y última columna representan la dirección de los electrones t_{2g} de los iones a izquierda y derecha respectivamente.

Figura 1-8 Acoplamiento antiferromagnético M-O-M por mecanismo de Súper Intercambio (parte superior). En la parte inferior (A), se muestra el estado base. B y C corresponden dos estados excitados posibles originados en la deslocalización del electrón [29]



| t_{2g} | | (e_g) | | $(2p)$ | | (e_g) | | |
|----------|---|---------|---|--------|---|---------|---|---|
| ↑ | A | ↑ | | ↓ | ↑ | ↓ | | ↓ |
| ↑ | B | ↑ | ↓ | ↑ | ↓ | | | ↓ |
| ↑ | C | ↑ | ↓ | | | ↑ | ↓ | ↓ |

La integral de intercambio J está conformada por dos términos que compiten, una repulsión entre los electrones que favorecen el ordenamiento ferromagnético y el segundo que es el predominante originado en el intercambio cinético, el cual depende de la superposición de los orbitales y por lo tanto depende del ángulo del enlace $M-O-M$. Lo anterior significa que aunque es poco usual, es posible que predomine el primer término resultando en un superintercambio

ferromagnético cuando el oxígeno tiene a un lado un átomo magnético M con el nivel e_g ocupado y un M al otro lado con e_g desocupado.

Energéticamente es favorable el salto de un electrón del nivel ocupado al desocupado siempre y cuando llegue con un espín alineado con el de los electrones t_{2g} . Se debe tener en cuenta que la interacción ferromagnética a través del oxígeno será muy débil.

El **doble intercambio** es aquel mecanismo de interacción magnética, en el cual se da cuenta de la repulsión de Coulomb y el intercambio cinético entre sitios de la red de electrones con espín. El modelo plantea que cuando un sistema tiene una misma valencia (dos iones de manganeso vecinos) por sitio y la interacción electrostática es fuerte, el estado de más baja energía será aquel en el que cada ión magnético se quede con igual número de electrones y por lo tanto no exista transporte electrónico [30].

Si por el contrario, las valencias de los iones magnéticos son mixtas, hará una diferencia entre la repulsión electrostática de cada uno de ellos, lo cual producirá una transferencia de electrones al sitio de menor energía. Por lo tanto, la interacción de doble intercambio se da por medio del acoplamiento magnético de iones con diferentes momentos magnéticos, a través de un ion no magnético que conecta a ambos.

Cuando las perovskitas $LaMnO_3$ son dopadas en alguno de los sitios A o B con átomos divalentes (R), el compuesto es sometido a un balance de valencias que es asumido por parte de los átomos de Mn^{4+} .

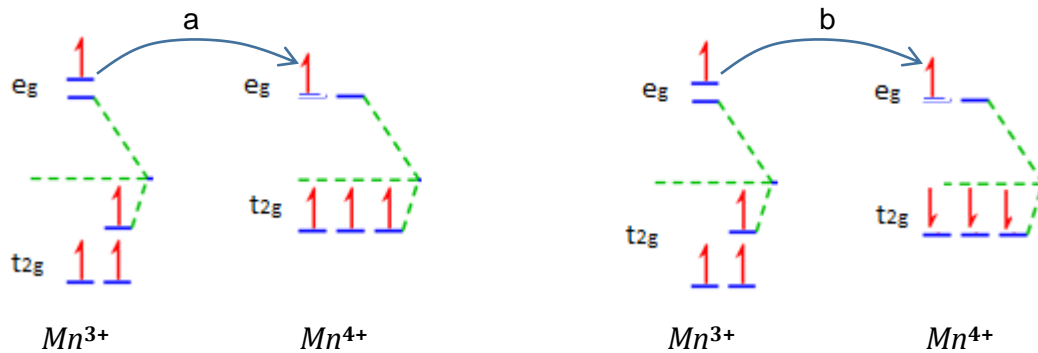
De esta manera en el compuesto $La_{1-x}R_xMnO_3$ ó en el compuesto $LaMn_{1-x}R_xO_3$ en donde R sea un átomo divalente, existirá una fracción x de iones Mn^{4+} y una fracción $1 - x$ de Mn^{3+} , los cuales se ubicarán en el interior de octaedros constituidos por átomos de O^{2-} en sus vértices. Lo anterior resulta en las cadenas $Mn^{3+} - O - Mn^{4+}$.

El electrón e_g del Mn^{3+} , se trasladará hacia los niveles e_g del ion Mn^{4+} que se encuentran vacíos, siempre y cuando el espín de los electrones t_{2g} de este último, estén alineados de forma paralela al electrón e_g del ion Mn^{3+} (de acuerdo con la primera regla de Hund). Esto ha sido

representado en la figura 1-9a, en donde los electrones de la izquierda corresponden al Mn^{3+} y los de la derecha al Mn^{4+} .

El caso contrario, no sería energéticamente favorable. De esta manera, la traslación del electrón e_g del ion Mn^{3+} hacia el ion Mn^{4+} , manteniendo los momentos magnéticos alineados de forma paralela, permite la deslocalización del electrón e_g en la estructura $Mn^{3+} - O - Mn^{4+}$, dando lugar a una disminución en su energía cinética y a la aparición de un acoplamiento ferromagnético (ver figura 1-9b).

Figura 1-9 Desplazamiento del electrón e_g del átomo Mn^{3+} (izquierda) al átomo Mn^{4+} (derecha), como efecto del doble intercambio. a. Permitido, b. No permitido. [22]



1.4 Magnetización y Entropía

En este trabajo se plantea evaluar el comportamiento magnético y térmico de una serie de manganitas, se presentan algunas relaciones y conceptos de la termodinámica que permiten apoyar el análisis posterior.

Considerando un sistema magnético, en el cual para cada estado termodinámico la cantidad de partículas no cambia, de tal manera que se puede definir el cambio en la energía interna dU como se muestra en la ecuación (1.3).

$$dU = TdS - pdV - HdM \quad (1.3)$$

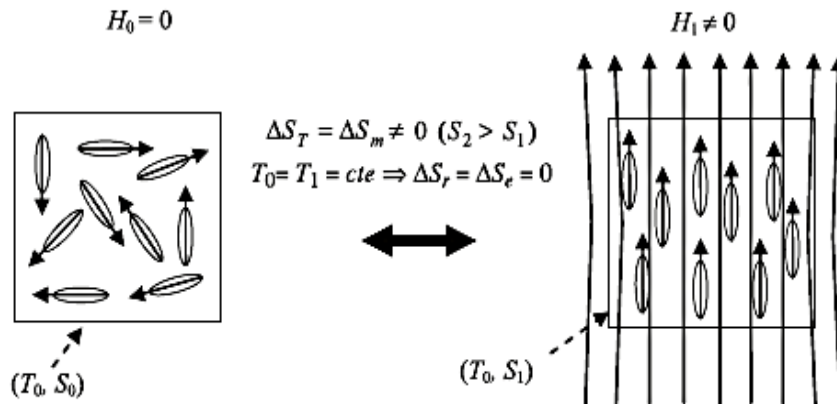
Donde p es la presión y T es la temperatura absoluta. El campo magnético H es usualmente usado como un parámetro externo. A partir de las relaciones termodinámicas entre la energía interna y los otros potenciales, se pueden construir las relaciones de Maxwell, como se muestra en las ecuaciones (1.4), con el fin de determinar el estado del sistema [31].

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,P} &= \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{H,T} &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{H,p} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{T,P} &= -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{M,p} \end{aligned} \tag{1.4}$$

Teniendo en cuenta que la entropía total de un sistema (ver ecuación 1.5) está definida como la suma de tres contribuciones, la primera entropía asociada a las vibraciones de la red $S_r(T)$, la entropía electrónica originada por los electrones libres del material $S_e(T)$ y la contribución debida al ordenamiento magnético $S_m(H, T)$ [32].

$$S_T(H, T) = S_m(H, T) + S_r(T) + S_e(T) \tag{1.5}$$

Figura 1-10 Representación del ordenamiento de los momentos magnéticos de un sistema cuando se aplica campo magnético. [33]



El Efecto magnetocalórico (EMC), en un proceso isotérmico se define como un cambio reversible en la entropía magnética del sistema ΔS_m en función del campo magnético aplicado (ver figura. 1-10.). Los momentos magnéticos del sistema se alinean con el campo externo, lo

cual produce una reducción en la entropía magnética del sistema, adicionalmente el proceso se realiza isotérmicamente, con el fin de mantener constantes las variaciones en la entropía de la red y electrónica, de tal manera que la única contribución que cambia con el campo es la entropía magnética [33].

Partiendo de las definiciones de la función de partición (construidas en la mecánica estadística para sistemas magnéticos [34]) y de la energía libre, entonces podremos expresar la entropía magnética como función de J y x ,

$$S_M = Nk_B \left[\ln \frac{\sinh\left(\frac{2J+1}{2J}x\right)}{\sinh\left(\frac{x}{2J}\right)} - xB_J(x) \right] \quad (1.6)$$

La expresión 1.6 para un sistema de N átomos magnéticos con número cuántico J (para una red con un solo J de intercambio), k_B la constante de Boltzmann. En el caso de tener altas temperaturas (paramagnético), la expresión de la entropía magnética quedará como

$$S_M = Nk_B [\ln(2J+1)] - \frac{1}{2} \frac{C_J H^2}{T^2} \quad (1.7)$$

En donde C_J son los coeficientes de Brillouin. Para el caso ferromagnético, tendremos

$$S_M = Nk_B [\ln(2J+1)] - \frac{1}{2} \frac{C_J H^2}{(T - T_C)^2} \quad (1.8)$$

Las ecuaciones 1-7 y 1-8 nos dan una idea del comportamiento entrópico de un material magnético, teniendo en cuenta las contribuciones microscópicas del sistema, pero en general al evaluar experimentalmente, las mediciones obtenidas serán promedios de las funciones de respuesta y de las variables extensivas del sistema, por lo tanto, consideraremos un par de aspectos mesoscópicos para obtener una expresión general de la entropía magnética que pueda ser relacionada directamente con los resultados experimentales.

La variación de la entropía total (a presión constante) y aplicando la segunda ley de la termodinámica, permite encontrar una expresión en función de la magnetización del material y de la capacidad calorífica (ver ecuación 1.9). [35][36]

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H,p} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} dH \quad (1.9)$$

$$dS_t(H, T) = \frac{C_H}{T} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH$$

En donde tenemos una dependencia con el comportamiento de la capacidad calorífica a campo constante y la otra parte representa los cambios cuando el sistema se somete a campos magnéticos. Considerando un proceso variacional [37] alrededor del campo magnético, se pueden tener las ecuaciones (1.10) y (1.11)

$$\Delta S_m = \int_{H_0}^{H_f} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{T,p} dH \quad (1.10)$$

Para mediciones de la magnetización para cambios discretos del campo externo e intervalos de temperatura la integral de la ecuación (1.10) se puede aproximar numéricamente y ser expresada como se indica en la ecuación (1-11).

$$\Delta S_M = \sum_i \frac{M_i - M_{i+1}}{T_i - T_{i+1}} \Delta H_i \quad (1.11)$$

En donde M_i y M_{i+1} son los valores de la magnetización obtenidos para un campo magnético ΔH_i y para las temperaturas T_i y T_{i+1} respectivamente [38].

Adicionalmente, la eficiencia de enfriamiento de un material magnetocalórico puede ser evaluada considerando el cambio de su entropía magnética ΔS_m como función de la temperatura (ancho medio del pico *FWHM*), y evaluando dicha capacidad de enfriamiento (*RCP*) a partir de la ecuación 1.12.

$$RCP(S) = -\Delta S_M(T, H) \times \delta T_{FWHM} \quad (1.12)$$

1.5 Transiciones de fase

La energía libre de Gibbs para un sistema magnético puede ser expresada de acuerdo con la teoría de Landau de las transiciones de fase de segundo orden de la siguiente manera [39]:

$$G(T, M) = \frac{1}{2}A(T)M^2 + \frac{1}{4}B(T)M^4 + \frac{1}{6}C(T)M^6 + \dots - \mu_o HM \quad (1.13)$$

Donde los coeficientes A (T), B (T) y C (T) se denominan los coeficientes de Landau, los cuales pueden ser determinados a partir de la región lineal de la curva de Arrot o por ajuste de orden 4 de las curvas $\frac{H}{M}$ vs M^2 . La ecuación de estado obtenida a partir de la condición de equilibrio que minimiza la energía: $\frac{dG}{dM} = 0$, está dada por

$$\frac{H}{M} = A(T) + B(T)M^2 + C(T)M^4 \quad (1.14)$$

Los coeficientes A y B son parámetros dependientes de la temperatura y están asociados al acoplamiento magnetoelástico y a la energía de condensación electrónica [40]

El orden de la transición magnética puede ser evaluado a partir del análisis de la pendiente de la curva de $\frac{H}{M}$ vs M^2 [41] lo cual se conoce como criterio de Banerjee: si la pendiente es negativa tendremos que la transición de fase es de primer orden y si la pendiente es positiva la transición es de segundo orden.

2. Aspectos experimentales

En este capítulo se presenta el método experimental de fabricación utilizado para la obtención de las manganitas y las técnicas experimentales de caracterización estructural, magnética y térmica empleadas.

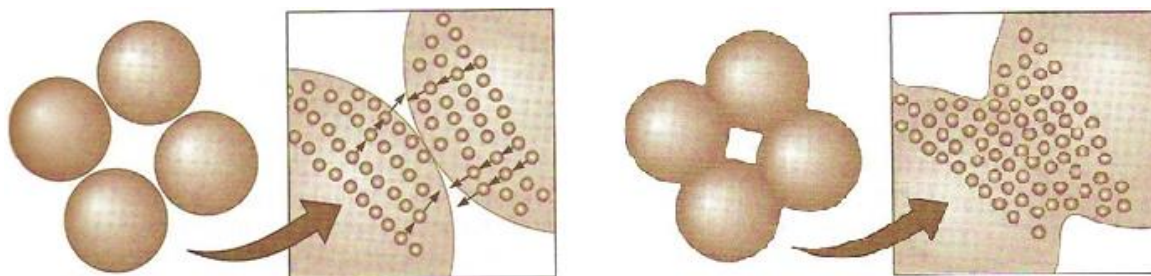
2.1 Método de Reacción de estado sólido

Para la fabricación de materiales existen una gran cantidad de técnicas, las cuales dependen del tipo de producto esperado y de sus características físicas. Uno de los métodos más empleados para obtener material policristalino es la reacción de estado sólido, en el cual se produce la reacción directa entre los precursores o reactivos, a través de un proceso de difusión de estado sólido de los iones a través de la mezcla. Éste método permite obtener perovskitas estables termodinámicamente siempre que los reactivos de partida reaccionen con facilidad sin riesgo de descomposición o volatilización [42].

El método parte de los precursores (generalmente para fabricar manganitas se utilizan óxidos o carbonatos en polvo), que se mezclan mediante molienda mecánica. La molienda busca garantizar que exista un contacto más cercano entre las moléculas de las especies, con el fin de favorecer la difusión de los átomos a través de las interfaces de los granos, como se ilustra en la figura 2-1 [43]. El incremento en la temperatura o bajas energías de activación incrementarán el tamaño de los granos [44].

Durante el recocido a alta temperatura, las partículas que conforman el material sufren una reacción química, generan enlaces, proceso que es acompañado por una reducción del volumen del espacio de los poros entre las mismas. Cuando polvo de un material se compacta para obtener una preforma, las partículas de polvo entran en contacto a través de muchos puntos, aunque con una cantidad significativa de poros entre ellas. La velocidad de la reacción está limitada por la difusión de los cationes.

Figura 2-1 Difusión de los átomos de la mezcla, formando cuellos entre los granos de los precursores [43].



La mezcla es sometida a tratamientos térmicos a altas temperaturas durante largos periodos de tiempo, los rangos típicos de temperatura para la fabricación de manganitas y perovskitas en general son 800°C -1400 °C, como se muestra en la tabla 2-1, los cuales dependerán de la reactividad de los precursores. Los procesos térmicos van acompañados de moliendas intermedias que favorecen la homogeneidad de las muestras, disminuyen el tamaño de partícula y por tanto, aumentan la reactividad.

El tratamiento térmico permite inicialmente eliminar el carbono, el agua y el exceso de oxígeno de la mezcla de manera gaseosa, esta primera temperatura se denomina de calcinación. Los posteriores tratamientos térmicos que se realicen promueven la obtención del compuesto y la fase o fases deseadas, sin llegar a la temperatura de transición de fase (sin que el material se funda), de tal manera que se reduzca la distancia y volumen de los poros y se generen los enlaces entre las especies precursoras del compuesto de interés.

Tabla 2-1 Precursores y temperaturas de recocido para manganitas dopadas

| Material | Precursores | Temperaturas + ciclos | Referencias |
|--|---|---|-------------|
| $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ $x= 0.6, 0.7$ y 0.8 | CuO, ZnO, Fe_2O_3 | 850°C (4h), 1050°C (2h) | [45] |
| $La_{0.6}Pr_{0.1}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) | $La_2O_3, Pr_6O_{11}, SrCO_3, MnCO_3,$ (Fe_2O_3, H_2O) | 900°C (10h), 1000°C (12h), 1250°C (50 h), 1400°C (24h) x 3 veces | [46] |
| $La_{0.65}Ca_{0.3}A_{0.05}MnO_3$ A= Na, Ag, K | $La_2O_3, CaCO_3, MnO_2, A_2CO_3$ | 1000°C (60h), 1100°C (60h) | [47] |
| $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Co_xO_3$ $x=0, 0.05, 0.1$ | $La_2O_3, Co_3CO_3, SrCO_3, MnCO_3$ | 1000°C (24h), 1300°C | [48] |
| $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ | $La_2O_3, CaCO_3, MnO$ | 900°C (24h), 1000°C (24h), 1100°C(24h) | [49] |
| $La_{0.8}A_{0.2}MnO_3$ A= Ca, Sr, Ba | $La_2O_3, CaCO_3, MnO_2, SrCO_3,$ $BaCO_3$ | 900°C, 1450°C (24h) | [50] |
| $La_{0.67}Sr_{0.33}Mn_{1-x}Ni_xO_3$ | $La_2O_3, SrCO_3, NiO, MnCO_3,$ | 900°C (48h), 1200°C (48h) | [51] |

| | | | |
|---|---|---|------|
| $x=0.05, 0.1, 0.33$ | | 1200°C (24h) | |
| $La_{0.5}Ca_{0.5-x}Ag_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) | $La_2O_3, CaCO_3, MnO_2, y Ag_2O$ | 700°C (24h) | [52] |
| $(La_{1-x}R_x)_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ $R= Gd, Dy, Tb, Ce$ | $La_2O_3, Tb_4O_7, MnO_2, Gd_2O_3,$ $CaCO_3, Ce_2O_3, Dy_2O_3$ | 1200°C (10h), 1250°C (10h) 1350°C (18h) | [53] |

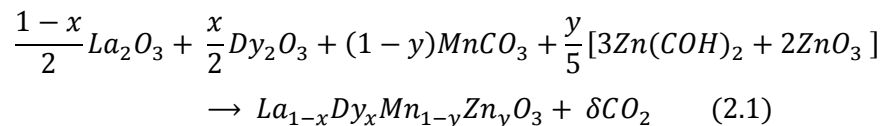
2.1.1 Parámetros y proceso de fabricación

Las manganitas estudiadas en esta tesis fueron fabricadas por el método cerámico o de reacción de estado sólido. Como fue mencionado anteriormente, la técnica consiste en la reacción mecánica y térmica entre óxidos, carbonatos u otras sales de los metales y tierras raras de interés y la obtención final de un compuesto policristalino en polvo a través de la difusión de estado sólido de iones.

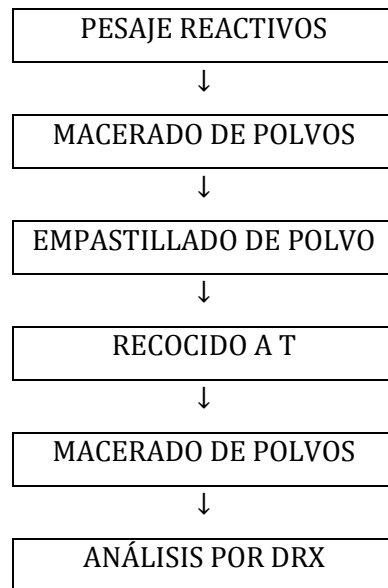
Fueron fabricadas series de 5 manganitas con dopaje metálico en el sitio B, de composición nominal $La_{0.7}Dy_{0.3}Mn_{1-y}Zn_yO_3$. Los precursores utilizados para la reacción se presentan en la tabla 2-2. Para la fabricación de cada manganita, se utilizó la reacción estequiométrica relacionada en la ecuación 2-1, el pesaje de los reactivos se realizó en una balanza digital (con resolución de 0.0001g) marca Precisa modelo XB120A del laboratorio de celdas fotovoltaicas del departamento de física de la Universidad Nacional de Colombia

Tabla 2-2 Reactivos Químicos

| Reactivos químicos | Fórmula química | Pureza (%) | marca |
|---------------------------------|-----------------------|------------|-----------------|
| Óxido de Lantano | La_2O_3 | 99.99 | Sigma Aldrich |
| Óxido de disprosio | Dy_2O_3 | 99.998 | Strem Chemicals |
| Carbonato de Manganeso | $MnCO_3$ | 99.985 | Alfa Aesar |
| Hidroxicarbonato de Zinc | $3Zn(COH)_2 + 2ZnO_3$ | %Zn-59.16 | Strem Chemicals |



El proceso realizado para la fabricación de las manganitas se describe en la tabla 2-3, el cual parte del pesaje de las muestras, la molienda mecánica, el calentamiento del compuesto y un análisis de la estructura de la mezcla obtenida

Tabla 2-3 Fases del proceso de fabricación realizadas

El macerado o molienda manual se realizó por 2 horas en crisoles de ágata, para el empastillado se empleó una prensa mecánica del departamento de Física, con una presión de 4ton/50.26mm² (0,781GPa) y posterior al proceso de molienda y empastillado, se colocaron las muestras en crisoles de alúmina que se llevaron a la mufla (horno), cuyas especificaciones se encuentran en la tabla 2-4.

Tabla 2-4 Características Mufla

| | |
|--------------------------|-------------------------------------|
| Horno | Terrigeno |
| Modelo | MM10 |
| Potencia | 3200 W |
| Rampa controlable | De 3 pasos |
| Temperatura (T±1) | 800°C , 1000°C , 1100°C y 1200°C |



Dado que las manganitas obtenidas en este trabajo no han sido reportadas, el valor exacto de la temperatura de recocido no se conocía, por lo tanto, en este trabajo se realizaron varios procesos térmicos para optimizar los parámetros de fabricación, en especial la temperatura. Con el fin de encontrar una temperatura adecuada, se realizaron procesos consecutivos de recocido y análisis de DRX como se describirá a continuación.

Las manganitas se sometieron a $T_{\text{calcinación}} = 800^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{recocido}} = 1000^{\circ}\text{C}$, 1100°C y 1200°C , en cada proceso térmico se realizó la evaluación de la estructura del compuesto. El primer tratamiento térmico de $T_{\text{calcinación}} = 800^{\circ}\text{C}$, busca descomponer los óxidos y carbonatos de los precursores. Las temperaturas posteriores mostraron una formación de la manganita $\text{La}_{0.7}\text{Dy}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_3$ y la presencia minoritaria de fases residuales (para el caso de 1000°C y 1100°C) asociadas al disprosio. El análisis de la estructura y los efectos de la temperatura sobre ésta, son presentados en el siguiente capítulo.

El resumen de los procesos térmicos en atmósfera ambiente se presenta en la tabla 2-5. Las rampas de calentamiento de los procesos 2 y 3 son menores con respecto al proceso 1, con el fin de garantizar la difusión térmica.

Tabla 2-5 Procesos térmicos utilizados durante el proceso de fabricación

| | Temperatura de recocido ($^{\circ}\text{C} \pm 0.1$) | Rampa de calentamiento $\Delta T / \Delta t$ ($^{\circ}\text{C}/\text{h} \pm 0.1$) | Tiempo de recocido (horas) |
|-----------|--|--|----------------------------|
| Proceso 1 | 800.0 | 50.0 | 12 |
| Proceso 2 | 1000.0 | 12.5 | 24 |
| Proceso 3 | 1100.0 | 5.5 | 24 |
| Proceso 4 | 1200.0 | 5.5 | 12 |

Como se indicó anteriormente, después de cada proceso térmico las muestras en polvo fueron llevadas al Difractómetro de rayos x para evaluar los cambios en el comportamiento estructural por los efectos térmicos.

2.2 Técnicas de Caracterización Utilizadas

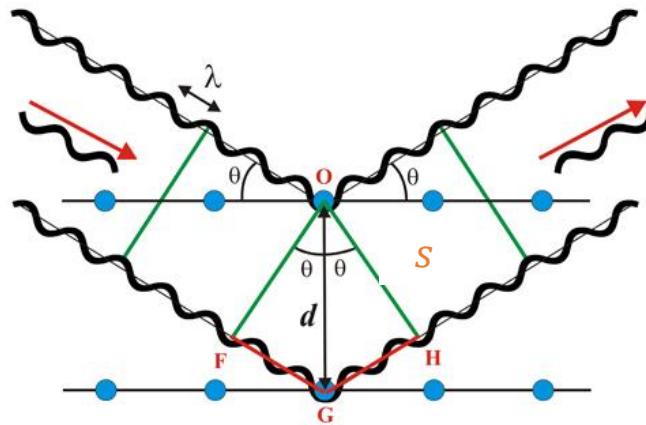
2.2.1 Difracción de Rayos x

La difracción de rayos x es una de las técnicas más importantes para el estudio de los materiales, el ensayo es no destructivo y se fundamenta en las propiedades ópticas de los rayos x, el proceso de interacción radiación – materia y las propiedades cristalográficas del material a estudiar.

En los procesos de interacción radiación materia, los fotones del haz incidente son difractados por los átomos del material sobre el cual inciden. El haz dispersado por los átomos (que conforman un material) sale en todas las direcciones, pero en ciertas direcciones los rayos de este haz se encuentran en fase, generando un proceso de interferencia constructiva con base en lo cual se construye el difractograma del material en función del ángulo de incidencia.

Las direcciones en las cuales se produce la interferencia constructiva, fue planteado por Henry y Lawrence Bragg en el año de 1913, al postular que la red cristalina consiste en un arreglo periódico de átomos cuyas posiciones son fijas, y se organizan de modo tal que forman planos paralelos separados una cierta distancia entre sí, la cual varía según la naturaleza del material y la dirección de observación [54].

Figura 2-2 Diagrama esquemático del proceso de difracción en una celda periódica, en la cual se cumple la condición de Bragg [54]



Las posiciones de las reflexiones son calculadas utilizando la diferencia de camino óptico $2s$, con $s = d \sin \theta$, (ver figura 2.2) entre dos rayos reflejados a espacios interplanares vecinos. Los máximos de difracción (máximo principal y máximos secundarios) son producidos para múltiplos enteros de la longitud de onda incidente (igual a la reflejada), por lo tanto:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.2)$$

La anterior expresión se denomina Ley de Bragg (ecuación 2.2), en la cual d corresponde al espaciamiento interplanar (d_{hkl} (hkl): índices de Miller), θ es el ángulo de Bragg, n es el

orden de interferencia y puede tomar valores $n = 1, 2, 3, \dots$, normalmente se toma la denominada reflexión de orden n ($n = 1$) y finalmente λ la longitud de onda del haz difractado.

En un difractograma de rayos x se presentan los datos de intensidad de la difracción en los planos atómicos del material en función del ángulo de difracción (2θ), de los cuales se pueden analizar los siguientes parámetros:

- La posición de los picos expresada en valores de 2θ (ángulo entre el haz incidente y el reflejado) ó en d_{hkl} , a medida que el ángulo de bragg crece, se tiene una distancia menor entre planos. Además con la información de la distancia interplanar pueden ser obtenidos los parámetros de la red.
- Intensidad de los picos, asociada al número de interferencias producidas en alguna dirección, lo cual estará asociado directamente al tipo de estructura y a la orientación de los cristalitas
- Forma del perfil o picos, suministra información de estrés mecánico o residual y de los defectos que se puedan presentar en el material
- Tamaño del cristalito (τ), se puede obtener el tamaño de la región más pequeña de compuesto con la misma orientación cristalográfica (cristalito) a partir de la ecuación de Scherrer (ecuación 2-3) [55]:

$$\tau = \frac{K\lambda}{B_{\tau}\cos\theta} \quad (2.3)$$

En dónde B_{τ} es el ensanchamiento del pico de mayor intensidad a la altura media, λ es la longitud de onda del haz de la fuente (en general CuK_{α} de los rayos x), θ el ángulo de bragg, y K una constante que es aproximada a 0.9 (si el cristalito es esférico se toma como 0.89 y si es cúbico se toma 0.94) [56]

Para la caracterización por difracción de rayos x, se utilizó el Difractómetro del departamento de Física de la Universidad Nacional, con las especificaciones que se muestran en la tabla 2-6.

Tabla 2-6 Características del Difractómetro

| | |
|-------------------------------|------------------------------|
| Equipo | Panalytical X'Pert PRO MPD |
| Longitud de onda de la Fuente | $CuK_{\alpha}=1.54$ Angstrom |
| Barrido en ángulo 2θ | $10^{\circ} - 120^{\circ}$ |
| Paso | 80 segundos |
| Configuración | Bragg Brentano |

Para determinar los parámetros de la estructura de la manganita fabricada se utilizó el método de refinamiento Rietveld [57]

La base del método de Rietveld consiste en utilizar los datos del perfil de intensidad de cada reflexión en vez de su área integrada en el proceso de refinamiento, lo cual permite extraer la máxima cantidad de información contenida en el difractograma de la muestra en polvo, lo anterior debido a que la difracción en policristales presenta pérdida de información por la superposición de los picos de difracción. Para trabajar el refinamiento de los difractogramas obtenido, se utilizó el software *Fullprof*, el cual utiliza en su algoritmo el método de Rietveld.

Los parámetros que son ajustados por el método de Rietveld (mínimos cuadrados no lineales), se pueden dividir en dos grupos. El primer grupo son los parámetros de perfil, las posiciones de los espaciados reticulares, el ancho medio y la posible asimetría de los picos de difracción. Además en este grupo se encuentran incluidas propiedades de la muestra policristalina como la orientación preferencial. El segundo grupo lo constituyen los parámetros de la estructura que definen el contenido de la celda unidad asimétrica

2.2.2 Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM)

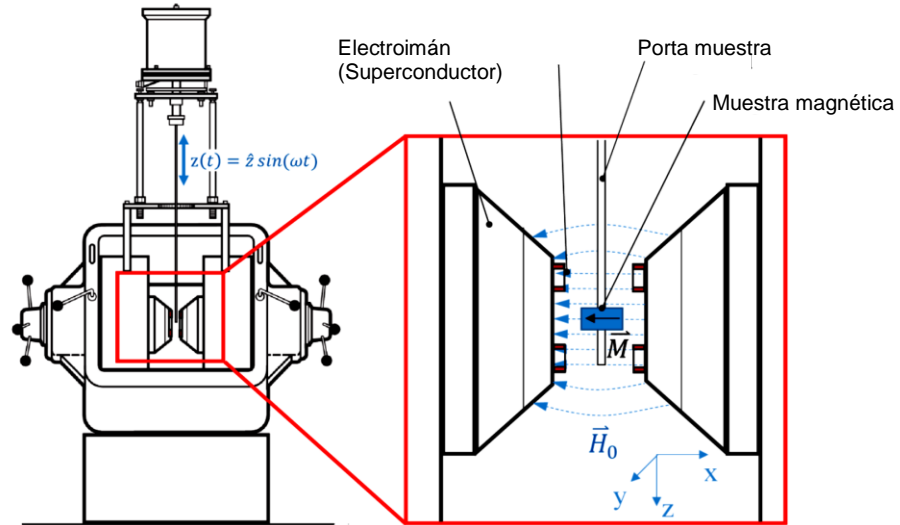
La Magnetometría de Muestra Vibrante o *Vibrating Sample Magnetometry* (VSM), es una técnica que permite determinar el momento magnético de una muestra. En este trabajo se utilizó el VSM acoplado de un Sistema de Medición de Propiedades Físicas (PPMS por sus siglas en inglés) de la marca *Quantum Design TM* de la Universidad del Valle

El magnetómetro de muestra vibrante (ver figura 2-3) se basa en la Ley de Faraday, la cual establece que una fuerza electromagnética se genera en una bobina cuando hay un cambio en el flujo a través de la bobina [58] en la configuración de medición se tiene oscilando la muestra cerca de una bobina de detección (captación) y detectando de forma simultánea el voltaje inducido. [59].

El oscilador proporciona una señal sinusoidal que es traducida por el conjunto transductor a una vibración vertical, la muestra que está fija a la varilla vibra con una frecuencia y una amplitud (40 Hz y 1 - 3 mm respectivamente) y mediante el uso de un gradiómetro de captación

(medidor de gradiente de campo magnético), el sistema es capaz de detectar cambios de magnetización de menos de $10^{-6} emu$ a una velocidad de datos de 1 Hz. [60]

Figura 2-3 Representación esquemática de un magnetómetro de muestra vibrante [58].



El cambio en el flujo magnético que se origina del movimiento vertical de la muestra magnetizada induce una tensión U_{ind} en las bobinas. Para magnetizar la muestra se aplica un campo magnético generado por el electroimán \vec{H}_0 , el cual es constante y no tiene ningún efecto sobre el voltaje medido.

La dependencia temporal del voltaje inducido está dado por la ecuación:

$$V_{espira} = \frac{d\Phi}{dt} = \left(\frac{d\Phi}{dz}\right) \left(\frac{dz}{dt}\right) \quad (2.4)$$

En dónde Φ es el flujo magnético que atraviesa el área de una espira receptora, z es la posición vertical de la muestra con respecto al anillo y t es el tiempo. Para una oscilación sinusoidal en la posición de la muestra, según el manual del equipo, el voltaje estará dado por la expresión:

$$V_{espira} = 2\pi f C m A \sin(2\pi f t) \quad (2.5)$$

En dónde C corresponde a una constante de acoplamiento, m a la magnetización de la muestra, f a la frecuencia de oscilación del soporte vertical y A es la amplitud de oscilación.

En el magnetómetro se realizaron dos tipos de medidas magnéticas en las manganitas fabricadas, la primera respuesta magnética como función de la temperatura con campo (FC) y sin campo (ZFC) y la segunda respuesta magnética en función de campo magnético aplicado a temperatura constante.

Magnetización vs Temperatura

Se realizaron las medidas de Magnetización vs Temperatura de acuerdo a los parámetros presentados en la tabla 2-7, para estas medidas se siguió una secuencia de ensayo presentada en la tabla 2-8

Tabla 2-7 Parámetros de medida para Magnetización vs Temperatura (M vs T) para las muestras

| | |
|--|--------------------------------|
| BARRIDO DE TEMPERATURA: | 10 K – 200 K |
| TASA DE VARIACIÓN DE TEMPERATURA: | 5K/min. |
| CAMPO DE ENFRIAMIENTO: | H=0 Oe (ZFC) H=100 Oe (FC) |
| CAMPO APLICADO: | H=0 Oe , 100 Oe. |

Tabla 2-8 Secuencia de ensayo de Magnetización vs Temperatura

| SECUENCIA DEL ENSAYO M vs T (ZFC) | SECUENCIA DEL ENSAYO M vs T (FC) |
|---|--|
| <ol style="list-style-type: none"> Llevar el sistema a temperatura ambiente, $T=300$ K. Realizar un <i>degaussian</i> para garantizar la desmagnetización de la muestra. Alcanzar temperatura inicial del ensayo 10 K a 5 K/min. Iniciar medida subiendo la temperatura a 5 K/min. Alcanzar temperatura final de 200 K. Medida finalizada. | <ol style="list-style-type: none"> Llevar el sistema a temperatura ambiente, $T= 300$ K. Realizar un <i>degaussian</i> para garantizar la desmagnetización de la muestra. Aplicar campo magnético de enfriamiento (tabla 2-7) Alcanzar temperatura inicial del ensayo 10 K a 5 K/min. Iniciar medida subiendo la temperatura a 5 K/min con campo aplicado. Alcanzar temperatura final de 200 K. Medida finalizada. |

Magnetización Vs Campo Magnético externo a temperatura constante $M=M(H,T)$

La evaluación de la respuesta magnética como función del campo magnético aplicado se realizó para la muestra sin dopaje de Zn ($y=0.0$) y la muestra con dopaje $y=0.1$, con el fin de evaluar el efecto del dopaje en la entropía magnética del material alrededor de la temperatura crítica de las transiciones exhibidas, la estimación de las temperaturas se realizó a partir de los datos de las medidas de M vs T . Los parámetros de la medición se presentan en la tabla 2-9 y la secuencia del ensayo en la tabla 2-10

Tabla 2-9 Parámetros de Medición para las curvas de M vs H

| Magnetización vs Campo Magnético | |
|--|---|
| Muestra analizada: $y=0.0$ | Muestra analizada: $y=0.1$ |
| Barrido de campo magnético: -40000 Oe a + 40000 Oe | Barrido de campo magnético: -40000 Oe a + 40000 Oe |
| Tasa de variación de campo magnético: 200 Oe/s. | Tasa de variación de campo magnético: 200 Oe/s. |
| Temperaturas: 212 K, 192 K, 172 K, 152 K, 132 K, 112 K | Temperaturas: 153 K, 138 K, 123 K, 108 K, 93 K, 41 K, 29 K, 17 K, 5 K |

Tabla 2-10 Proceso realizado para las medidas de magnetización en función del campo magnético

| SECUENCIA DEL ENSAYO M vs H ($y=0.0$) y ($y=0.1$) |
|--|
| 1. Llevar el sistema a temperatura ambiente, es decir, 300 K, montar muestras. |
| 2. Realizar un <i>degaussian</i> para desmagnetizar la muestra. |
| 3. Llevar al sistema a la temperatura de ensayo. |
| 4. Toma de la medida de magnetización, variando el campo magnético desde -40000 Oe hasta 40000 Oe a una tasa de 20 Oe/s. |
| 5. Medida finalizada. |

3.Resultados

3.1 Caracterización estructural

Como se describió, en el método de fabricación se utilizaron cuatro rampas de temperatura para la fabricación del compuesto, $T_{\text{calcinación}} = 800^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{recocido}} = 1000^{\circ}\text{C}$, 1100°C y 1200°C para cada una de estas temperaturas se obtuvieron los difractogramas de cada muestra (datos de intensidad de picos en función del ángulo de bragg) a temperatura ambiente utilizando un difractómetro de marca Panalytical Xpert Pro con las condiciones experimentales descritas en la sección anterior.

Los archivos con los datos obtenidos se analizaron en el software *Match!*, [61] (el cual es un programa de identificación de fases para difracción en polvo), con el fin de proceder a identificar las fases presentes (compuestos, especies y elementos con estructura cristalina recogidos en los difractogramas), la cual se realiza inicialmente por comparación con los patrones de difracción recogidos en una base de datos internacional.

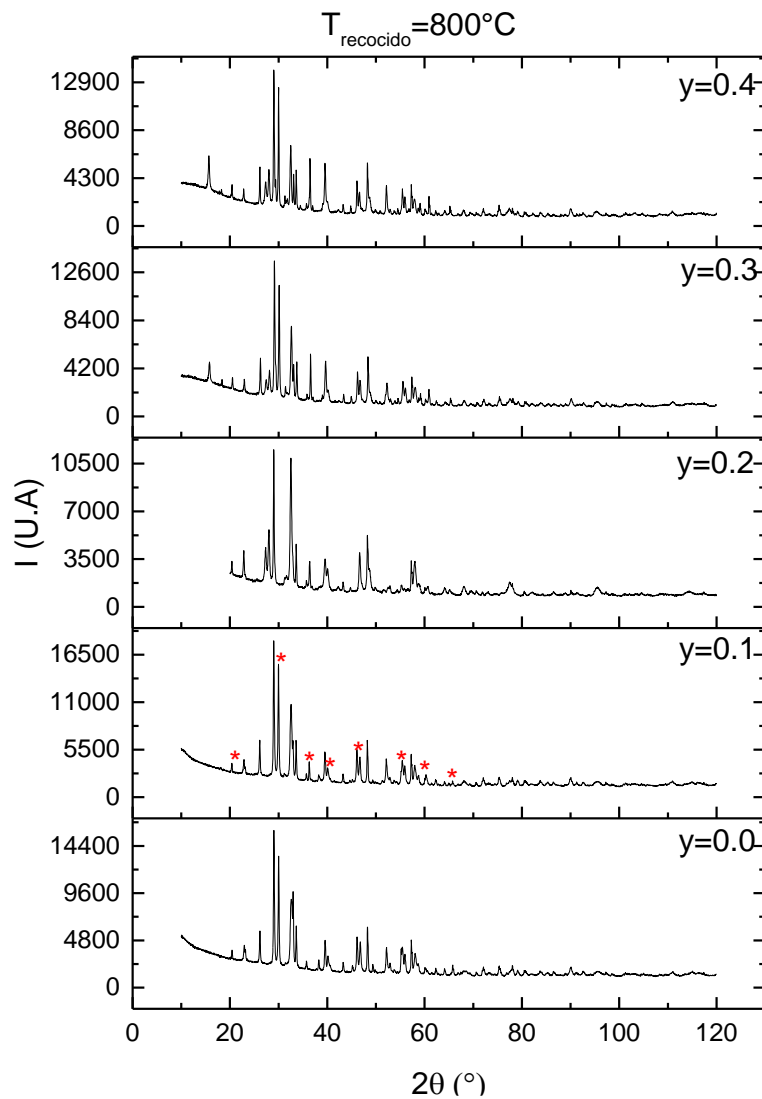
La base de datos empleada fue la COD (*Crystallography Open Database*), la cual proporciona archivos con patrones de difracción (PDF) y por cotejamiento se escogen aquellos con la que mejor se ajusten al patrón experimental. Es importante mencionar que en la revisión bibliográfica y las comparaciones en la base de datos, no se encuentra un compuesto igual al fabricado en esta tesis, por lo tanto los resultados de este trabajo son novedosos.

Se escogieron varios archivos de comparación para extraer la información aproximada con los parámetros de red y las posiciones cristalográficas (además de las simetrías) que podrían asemejarse a la estructura real de las manganitas fabricadas.

3.1.1 Muestras calcinadas a 800°C

Para las muestras sometidas a $T = 800^\circ\text{C}$ se encontró en el *Match!* los PDF de la mayoría de los precursores químicos empleados (La_2O_3 , Dy_2O_3 , MnCO_3 , $3\text{Zn}(\text{COH})_2 + 2\text{ZnO}_3$) con factores de forma (FOM) muy cercanos a 1, lo cual indica que a esta temperatura la reacción de estado sólido aún no se ha llevado a cabo, apenas se están empezando a descomponer los óxidos y empiezan a difundir algunos de los átomos, pero el proceso aún no es óptimo para la obtención de la manganita deseada (ver figura 3-1). Como ejemplo, se han señalado algunos de los picos (*) que desaparecen posteriormente cuando las muestras son sometidas a 1000°C y que se identifican como picos correspondientes a los precursores químicos.

Figura 3-1 Difractogramas de las muestras recocidas a 800°C . Con * se identifican picos que desaparecerán cuando las muestras son recocidas a 1000°C .



3.1.2 Muestras recocidas a 1000°C

Con las muestras recocidas a 1000°C (ver figura 3-2. Parte inferior) se evidenció una disminución en la cantidad de picos de difracción en comparación con las muestras recocidas a 800°C y que fueron señalados con (*) en la figura 3-1. Al comparar con las bases PDF de los precursores químicos de la reacción, los factores de forma se alejaron de 1 con respecto al caso de 800°C, para todas las muestras.

Lo anterior indica que los precursores están reaccionando y su presencia se reduce en el material. Sin embargo, se evidenció que existe aún óxido de disprosio cercano al 4% (ver tabla 4.1) por lo cual se identificó la necesidad de un recocido a mayor temperatura para reducir la presencia de este precursor y homogenizar las fases de la manganita descritas en la misma tabla).

Con base en el análisis en el Match, los difractogramas fueron refinados utilizando el método de Rietveld a través de las herramientas que ofrece el programa *Fullprof*. A partir de estos refinamientos se encontró la presencia de dos tipos de sistemas cristalinos en el compuesto recocido hasta 1000°C:

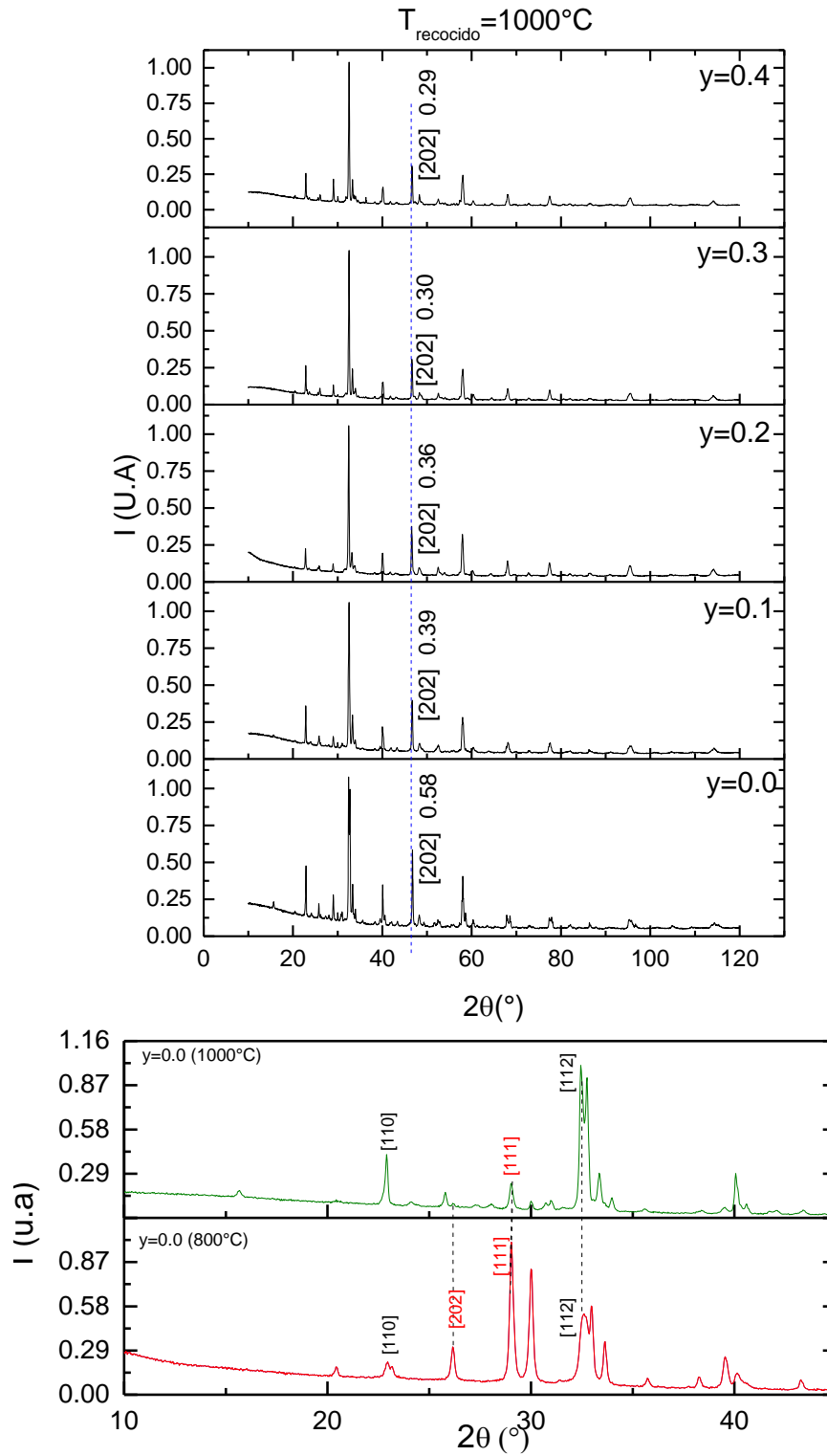
- Sistema cristalino ortorrómbico con dos simetrías: $Pbnm$ ($LaMn_{1-y}Zn_yO_3$) y $Pnma$ ($DyMn_{1-y}Zn_yO_3$)

Sistema cristalino trigonal con un grupo espacial de simetrías $R-3c$ ($LaMnO_3$)

En la parte superior de la figura 3.2 se muestra como ejemplo, el efecto de la inclusión del zinc en la reducción de la intensidad de un pico que es indicativo de la reducción de eventos de difracción posiblemente originados en la reducción de átomos de dicho plano. Lo anterior es acorde con la reducción de manganeso presente en el plano [202] de la manganita de lantano ($Pbnm$) por el dopaje de zinc.

En la parte inferior de la figura 3.2, se muestra cómo la temperatura reduce picos asociados al óxido de disprosio (en rojo) y favorece la aparición de los picos asociados a la manganita de Disprosio (en negro).

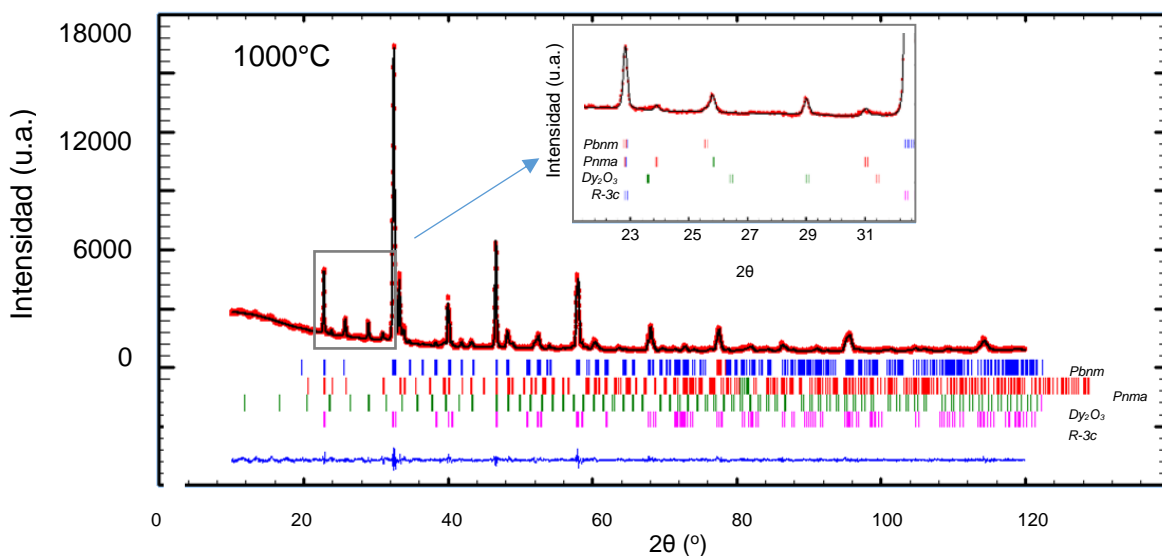
Figura 3-2 (arriba) Difractogramas de las muestras recocidas hasta 1000° C. (Abajo) Se presentan algunos de los planos del Dy₂O₃ (en rojo) y planos de la manganita (en negro).



En la figura 3-3, se presenta como ejemplo el difractograma de la muestra $y=0.1$ (línea negra) y el ajuste obtenido del refinamiento Rietveld (línea roja). Bajo del difractograma se presentan las fases empleadas para el ajuste: en azul la fase $Pbnm$, en rojo la fase $Pnma$, en verde el óxido de disprosio, y en fucsia la fase trigonal $R-3c$. La línea continua en azul, representa el background del ajuste, para este caso se obtuvo un $\chi^2 = 1.50$.

En el inset de esta figura, se muestra un acercamiento a bajo ángulo, en el cual es posible identificar visualmente la presencia de los picos de las diferentes fases a pesar de su baja intensidad. Para ángulos altos no es posible identificar estas fases visualmente.

Figura 3-3 Difractograma de la muestra $y=0.1$ recocidas a 1000°C . En el acercamiento se identifica la presencia de picos identificables con diferentes fases.



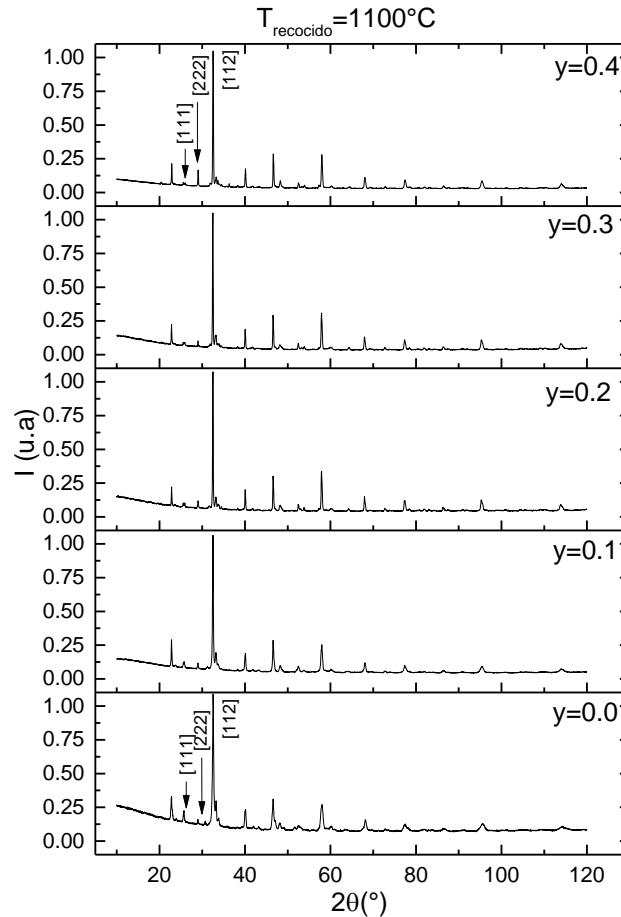
3.1.3 Muestras recocidas a 1100°C

Las muestras a diferentes concentraciones fueron recocidas a 1100°C y evaluadas por DRX (ver figura 3-4). De la evaluación de los difractogramas se observan cambios leves en la intensidad de algunos picos representativos de planos, como se señala en la figura 3-4: hay un leve incremento en la intensidad relativa del plano $[222]$ correspondiente al óxido de disprosio mientras decrece levemente el plano $[111]$ asociado a la fase trigonal, como efecto de la inclusión del Zn . Se observó un leve corrimiento hacia ángulos bajos de los picos de difracción por efecto de la inclusión del zinc, por lo cual se concluye que hay un leve incremento en las distancias interplanares. Lo anterior es de esperarse pues el radio iónico del zinc es mayor que el radio iónico del manganeso, por ejemplo, en la figura 3-5 (parte inferior) se ha realizado una

ampliación del plano [112] para los diferentes dopajes, en este caso se evidencia el corrimiento hacia ángulos bajos

Por otra parte se observó que el aumento del dopaje de *Zn* redujo la presencia de la fase trigonal *R-3c* (ver tabla 4.2), lo cual se vio acompañado con un incremento de la fase ortorrómbica *Pbnm*.

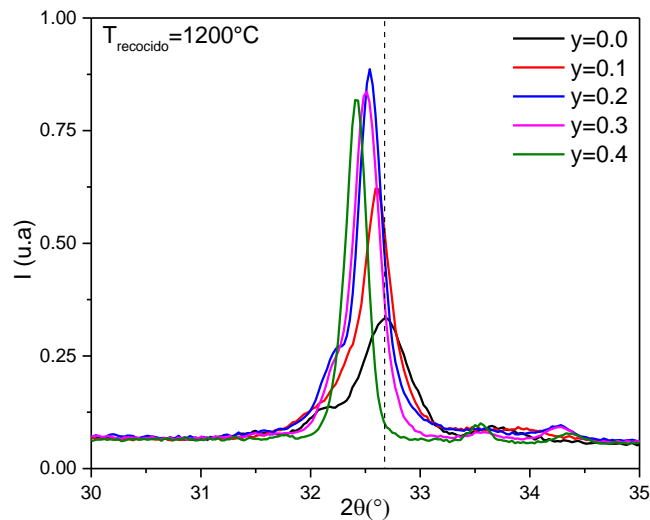
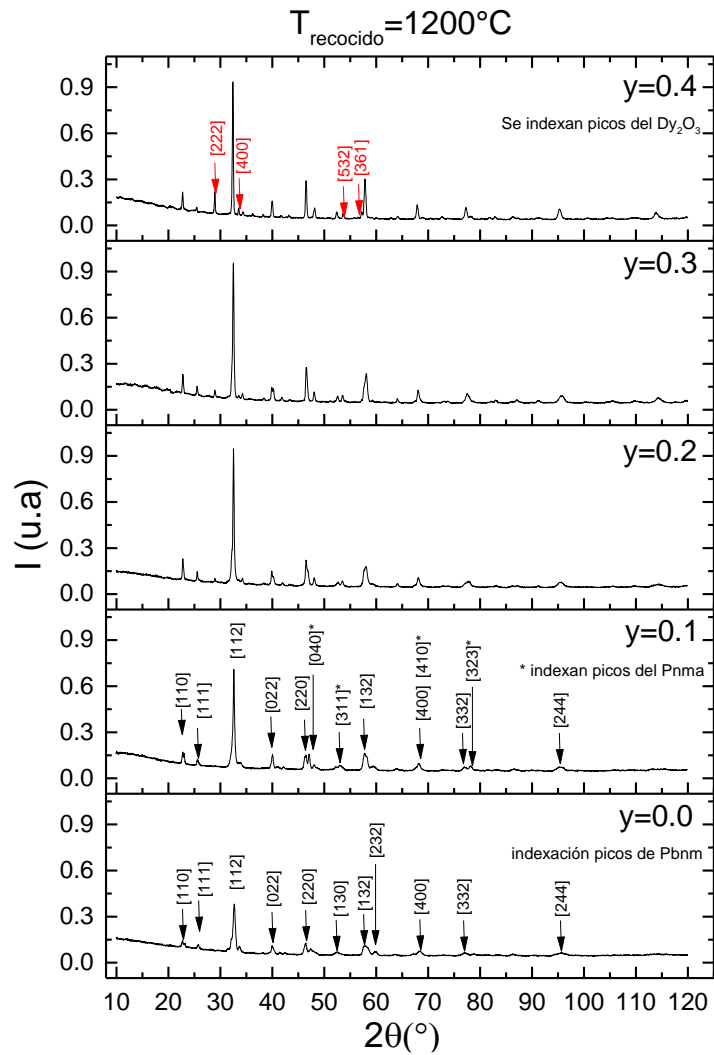
Figura 3-4 Difractogramas de la manganita $\text{La}_{0.7}\text{Dy}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_3$ recocida a 1100°C , para diversos dopajes de *Zn*



3.1.4 Muestras recocidas a 1200°C

Los difractogramas de las muestras $0.0 \leq y \leq 0.4$ recocidas a 1200°C se presentan en la figura 3-5, en donde se señalan algunos de los planos de difracción más característicos (para la muestra $y=0.0$ y $y=0.1$). Se observa que hay planos muy cercanos entre la estructura *Pbnm* y *Pnma* (marcados con *), lo cual es de esperar debido a que el sistema cristalino es el mismo y el disprosio modifica levemente la celda, dando paso a otra simetría del mismo grupo.

Figura 3-5 (superior) Difractogramas de la manganita $La_{0.7}Dy_{0.3}Mn_{1-y}Zn_yO_3$ recocida a 1200°C , para los diferentes dopajes de Zn. (inferior) Ampliación del plano [112]



3.2 Caracterización magnética

3.2.1 Medidas de M vs T

Las muestras fueron medidas en VSM, presentando una transición Paramagnética - Ferromagnética. En la Figura 3-6 a la 3-10 se observan la curva de magnetización para las muestras $0 \leq y \leq 0.4$, las cuales fueron medidas subiendo en temperatura con campo $H = 0.01T$ (FC) y sin campo (ZFC). En cada una de las curvas se realiza la derivada dM/dT con el fin de encontrar la temperatura de transición.

Figura 3-6 Medidas Magnetización vs Temperatura. Se emplearon $0.05g \pm 0.01g$ de material $y=0.0$. En el inset se presenta la derivada de la curva de magnetización para obtener T_c

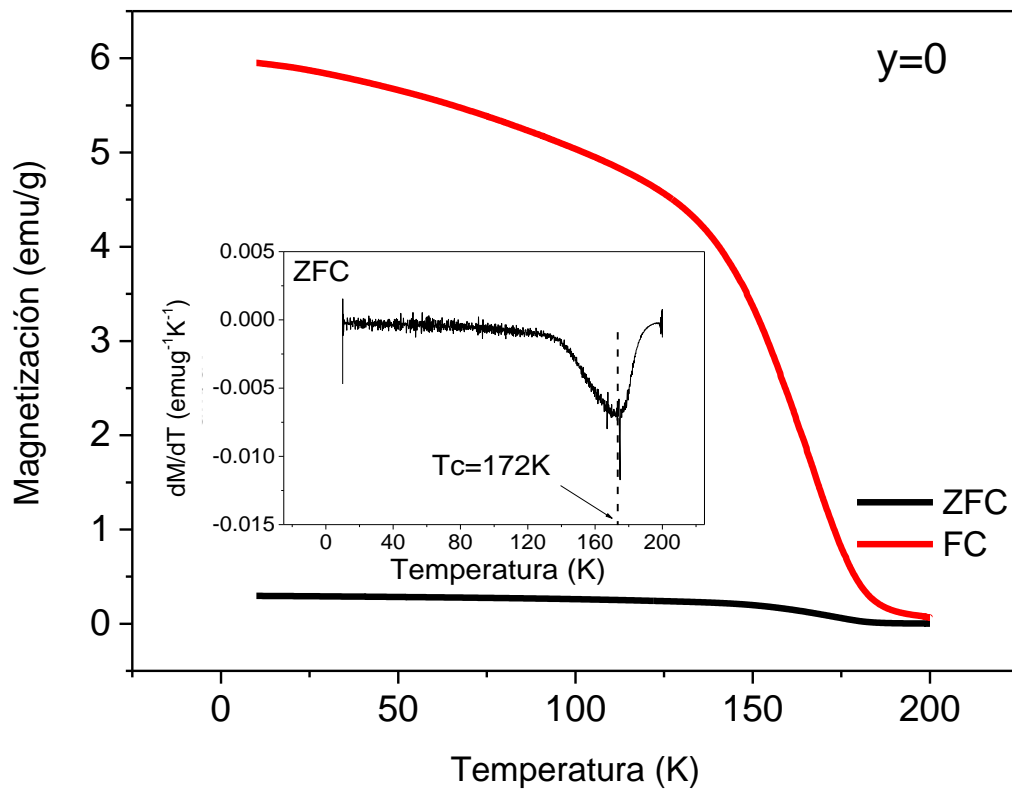


Figura 3-7 Medidas Magnetización-FC vs Temperatura. Se emplearon 0.06 ± 0.01 g de material $y=0.1$

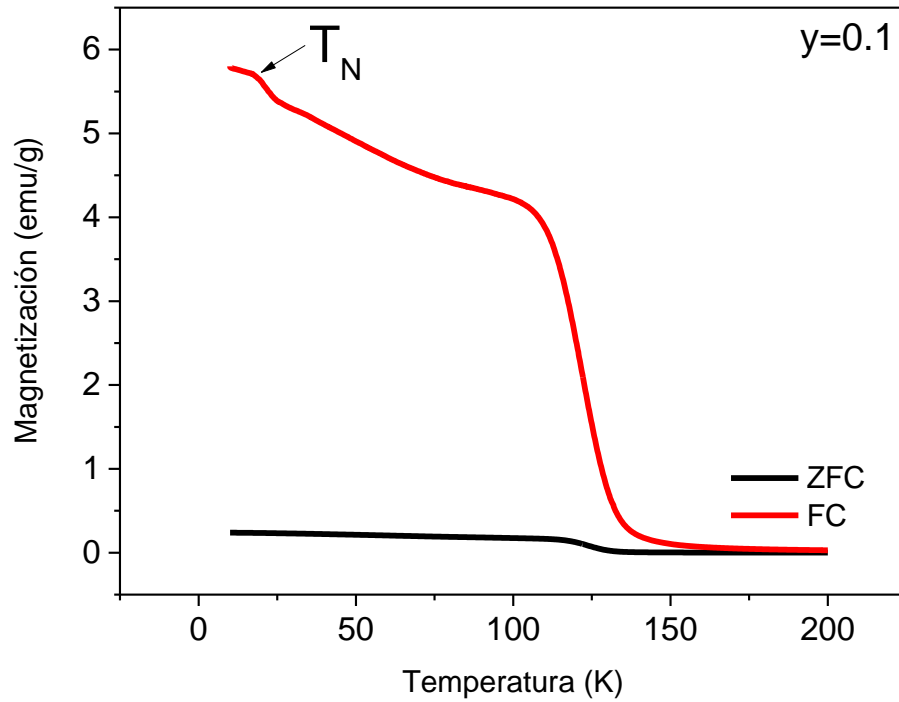


Figura 3-8 Medidas Magnetización vs Temperatura. Se emplearon 0.04 ± 0.01 g de material $y=0.2$

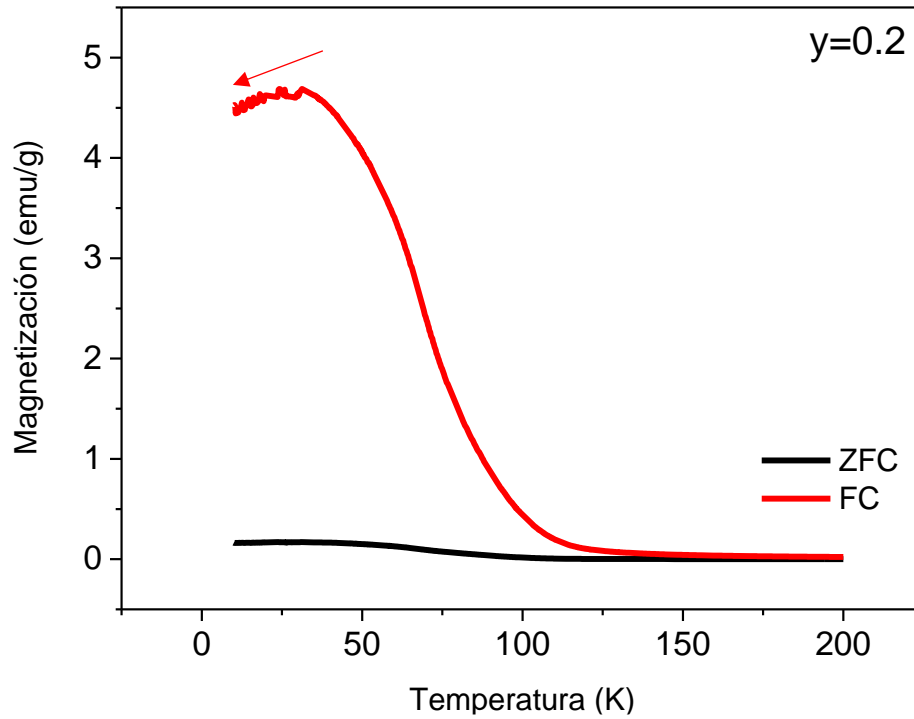


Figura 3-9 Medidas Magnetización vs Temperatura. Se emplearon 0.06 ± 0.01 g de material $y=0.3$

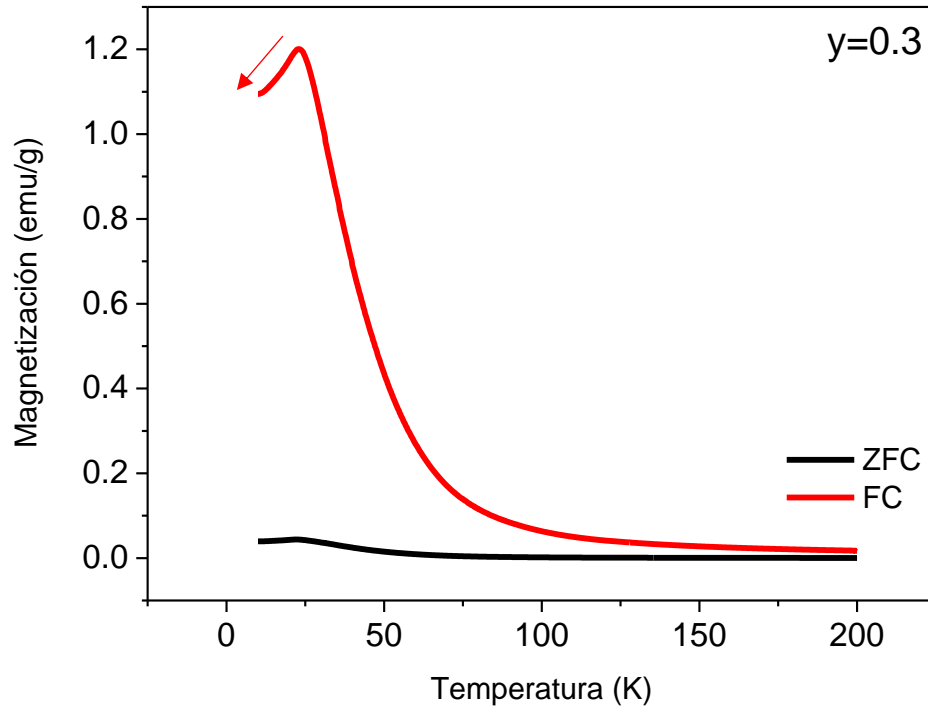
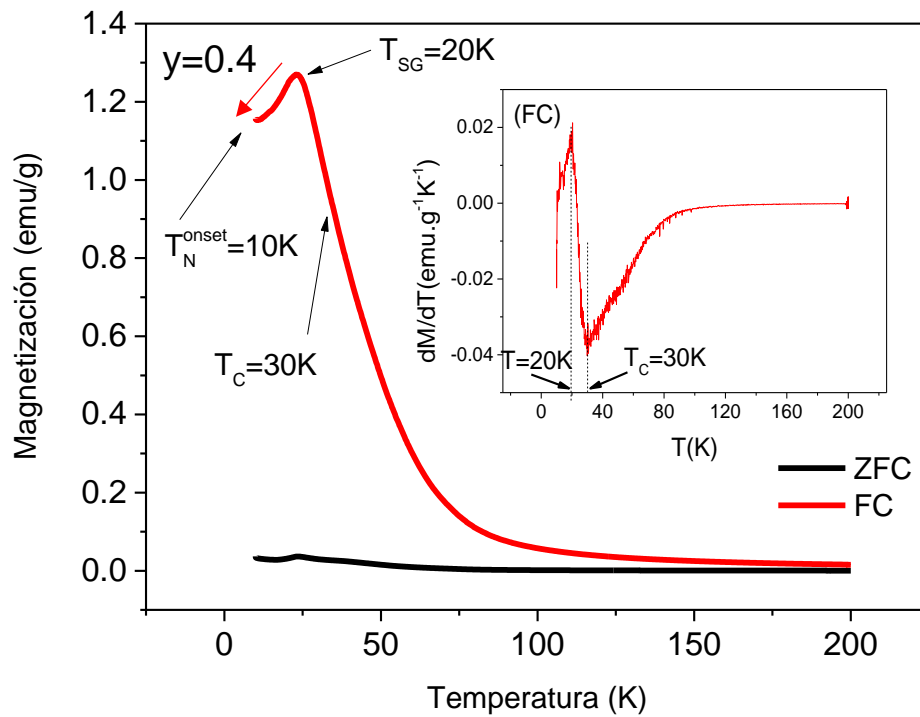


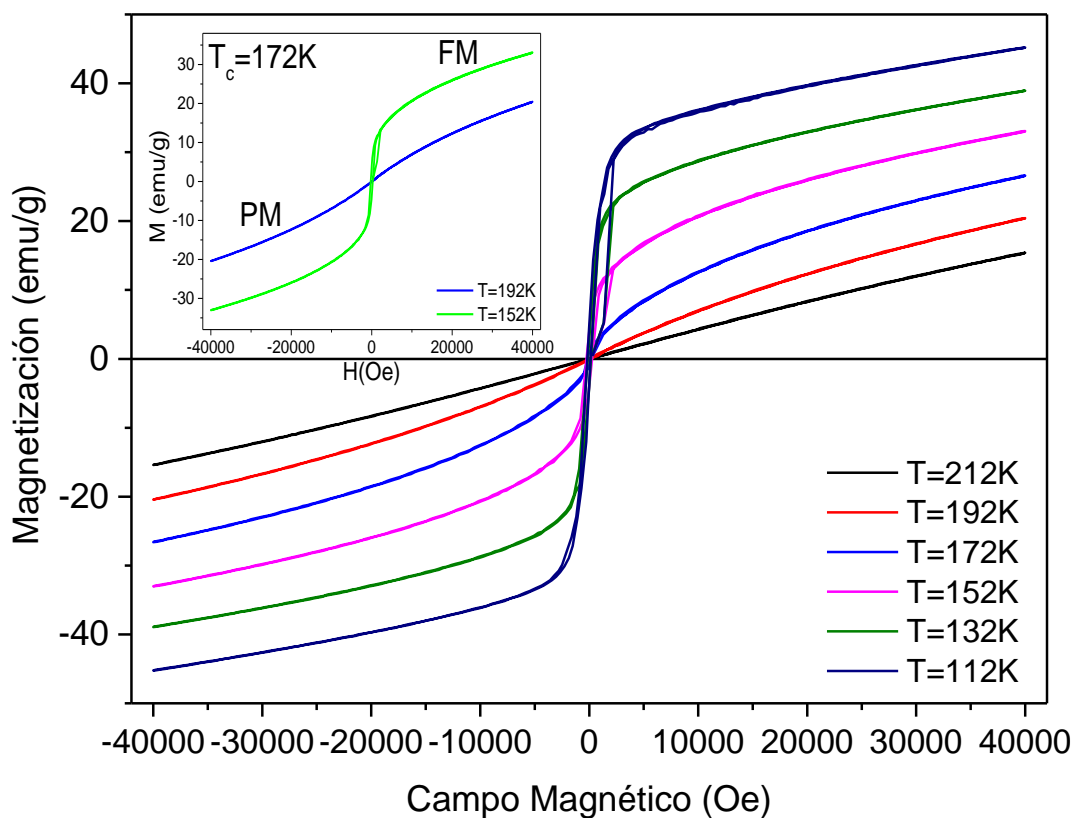
Figura 3-10 Medidas Magnetización vs Temperatura. Se emplearon 0.06 ± 0.01 g de material $y=0.4$



3.2.2 Medidas de M vs H

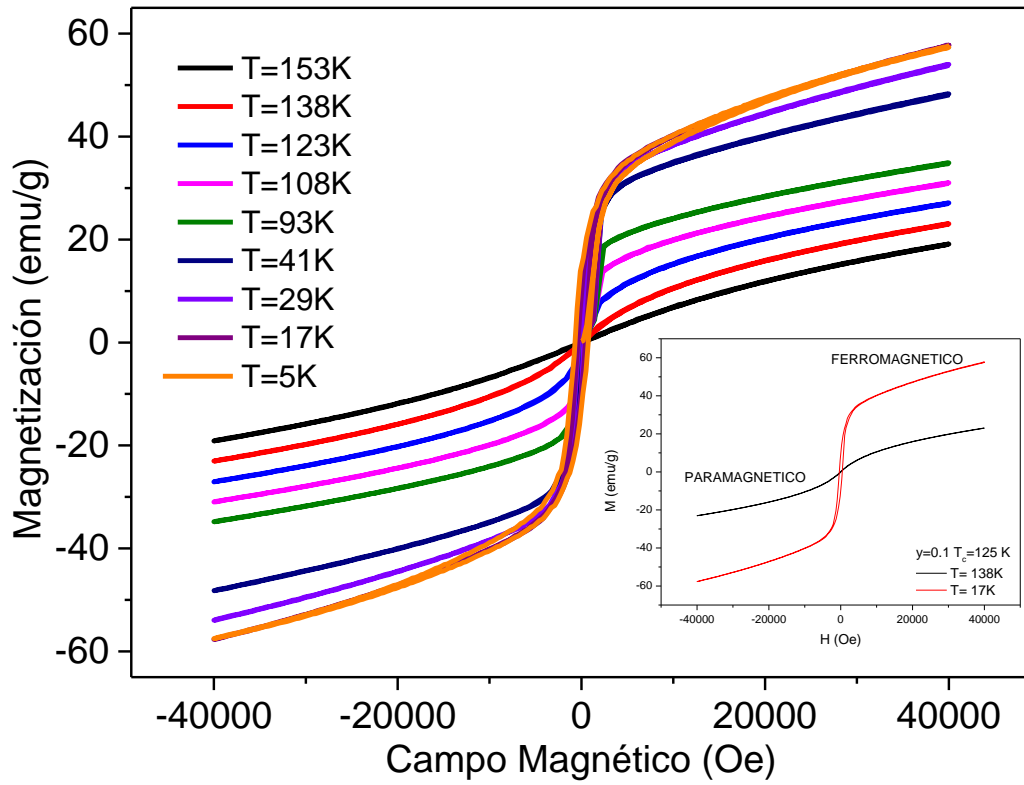
Se evaluó el comportamiento magnético de las muestras $y=0.0$ y $y=0.1$ (recocidas a 1200°C) a partir de medidas de Magnetización vs Campo Magnético. En la Figura 3-11 se presenta un comportamiento anhisterético para altas temperaturas, correspondiendo a un sistema paramagnético hasta un valor T_c en donde el comportamiento cambia a histerético. Esto último corresponde a una respuesta ferromagnética. En el inset de la Figura 3-11, se presentan dos curvas de M vs H a temperaturas por encima y por debajo de T_c .

Figura 3-11 Medidas comparativas de M Vs H para la muestra $y=0.0$ para $T > T_c$ y $T < T_c$



En la Figura 3-12 se presenta el mismo comportamiento para la muestra $y=0.1$: anhisterético para altas temperaturas, es decir comportamiento paramagnético hasta un valor T_c en donde el comportamiento cambia nuevamente a histerético, es decir una respuesta ferromagnética. En el inset de la Figura 3-12, se presentan dos curvas de M vs H a temperaturas por encima y por debajo de T_c .

Figura 3-12 Medidas comparativas de M Vs H para las muestras $y= 0.1$ para $5K < T < 153K$. El inset describe las curvas M vs H para 17K y 138 K



4. Análisis de resultados

4.1 Análisis estructural

4.1.1 Factor de Tolerancia

Con el fin de evaluar empíricamente la estabilidad de las manganitas fabricadas en función del dopaje, se utilizó el criterio de Goldschmidt (ecuación 1.2), teniendo en cuenta que por cada ión de zinc que se incluye en el material, se induce la aparición de una ión Mn^{4+} , por lo tanto la ecuación de Goldschmidt quedará como (ecuación 4.1):

$$\tau = \frac{(1-x)r_{La^{3+}} + xr_{Dy^{3+}} + r_{O^{2-}}}{\sqrt{2}[(1-2y)r_{Mn^{3+}} + yr_{Mn^{4+}} + yr_{Zn^{2+}} + r_{O^{2-}}]} \quad (4.1)$$

Para los cálculos del factor de tolerancia, se tuvieron en cuenta los radios iónicos siguientes: $Zn^{2+} = 74.0$ pm, $Mn^{3+} = 58.0$ pm, $Mn^{4+} = 53.0$ pm, $La^{3+} = 103.2$ pm, $Dy^{3+} = 91.2$ pm.

Los valores del factor de tolerancia obtenidos para $x=0$ (manganita sin dopaje de Dy - teórica), $x=0.3$ (manganita fabricada en este trabajo) y $x=1$ (manganita de solo Dy en el sitio A de la estructura- teórica) se presentan en la figura 4.1, en donde se observa que el incremento de Zn induce una mayor estabilidad estructural hasta un dopaje máximo de $y=0.5$ (teórico), este comportamiento es independiente del valor de x. Para valores $y > 0.5$ se observa una reducción en el factor de tolerancia.

Lo anterior conduce a sugerir efectos competitivos generados por la inclusión de Zn:

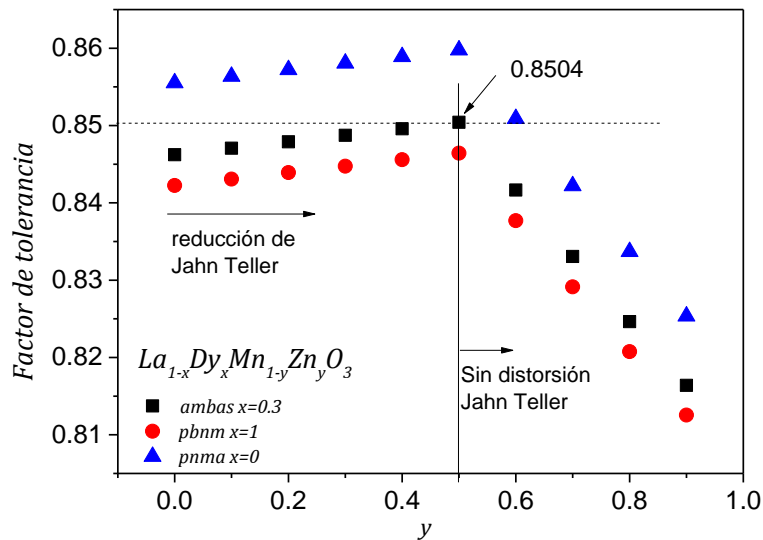
- Efecto 1. Corresponde a la reducción de octaedros distorsionados (Jahn Teller) dado que la inclusión de Zn^{2+} conduce a un cambio de los Mn^{3+} por Mn^{4+} por neutralidad de carga y son únicamente los Mn^{3+} los que presentan este tipo de distorsión. Esto conduce a esperar un incremento en el factor de tolerancia por inclusión de Zn.

- Efecto 2: Corresponde al incremento en las distorsiones por la inclusión de átomos con un radio único mayor (Zn), que no solo distorsiona el octaedro que lo contiene sino los octaedros vecinos para poderse incorporar en la red. Esto conduce a esperar una reducción en el factor de tolerancia por inclusión de Zn .

Para $y \leq 0.5$ los dos efectos compiten, predominando el primer efecto (ver figura 4.1). Para $y > 0.5$ se espera nominalmente la desaparición completa de los Mn^{3+} con la consecuente desaparición del efecto 1. Es así como para $y > 0.5$ el factor de tolerancia estará gobernado por el efecto 2 (reducción de τ con el incremento de y).

Para las muestras fabricadas en este trabajo, con un dopaje fijo $x=0.3$, se evaluó el comportamiento del factor de tolerancia en función de la concentración de Zinc, representado con los símbolos negros de la figura 4.1, presentando un valor nominal máximo de tolerancia de $\tau=0.8504$.

Figura 4-1 Dependencia del factor de tolerancia con el dopaje de Zn



4.1.2 Análisis cristalográfico

A partir de los difractogramas obtenidos para las muestras fabricadas a diferentes temperaturas de recocido se obtuvo información sobre las fases presentes en las muestras, sus parámetros de red y las distorsiones de los octaedros en términos de longitudes de enlace y ángulos de inclinación de los octaedros.

En las tablas 4-1, 4-2 y 4-3 se observan los valores obtenidos después del refinamiento Rietveld, para las muestras $0.0 \leq y \leq 0.4$ preparadas a diferentes temperaturas de recocido.

Tabla 4-1 Parámetros de celda como función del dopaje para muestras recocidas a $T=1000^\circ\text{C}$, para los sistemas cristalinos, ortorrómbico y trigonal.

| Muestra $x=0.3$ $y=0.0$ | | | | |
|-----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------------------|
| Fases | a(Å) ±0.0001 | b(Å) ±0.0001 | c(Å) ±0.0001 | V(Å ³) ±0.02 |
| Ortorrómbica <i>Pbnm</i> (30.09%) | 5.5236 | 5.4862 | 7.7760 | 235.64 |
| Ortorrómbica <i>Pnma</i> (22.04%) | 5.8284 | 7.3999 | 5.2840 | 227.90 |
| Trigonal <i>R-3c</i> (43.81%) | 5.5234 | 5.5234 | 13.3383 | 352.41 |
| Muestra $x=0.3$ $y=0.1$ | | | | |
| Fases | a(Å) ±0.0001 | b(Å) ±0.0001 | c(Å) ±0.0001 | V(Å ³) ±0.02 |
| Ortorrómbica <i>Pbnm</i> (52.83%) | 5.5286 | 5.4899 | 7.7742 | 235.96 |
| Ortorrómbica <i>Pnma</i> (24.80%) | 5.7636 | 7.4428 | 5.2842 | 226.68 |
| Trigonal <i>R-3c</i> (18.77%) | 5.5270 | 5.5270 | 13.3476 | 353.12 |
| Muestra $x=0.3$ $y=0.2$ | | | | |
| Fases | a(Å) ±0.0001 | b(Å) ±0.0001 | c(Å) ±0.0001 | V(Å ³) ±0.02 |
| Ortorrómbica <i>Pbnm</i> (56.16%) | 5.5274 | 5.4957 | 7.7805 | 236.35 |
| Ortorrómbica <i>Pnma</i> (24.14%) | 5.6648 | 7.5185 | 5.2915 | 225.37 |
| Trigonal <i>R-3c</i> (15.86%) | 5.5238 | 5.5238 | 13.4474 | 355.34 |
| Muestra $x=0.3$ $y=0.3$ | | | | |
| Fases | a(Å) ±0.0001 | b(Å) ±0.0001 | c(Å) ±0.0001 | V(Å ³) ±0.02 |
| Ortorrómbica <i>Pbnm</i> (60.57%) | 5.5256 | 5.4950 | 7.7802 | 236.23 |
| Ortorrómbica <i>Pnma</i> (25.23%) | 5.6316 | 7.5233 | 5.2879 | 224.04 |
| Trigonal <i>R-3c</i> (11.03%) | 5.5307 | 5.5307 | 13.4744 | 356.94 |
| Muestra $x=0.3$ $y=0.4$ | | | | |
| Fases | a(Å) ±0.0001 | b(Å) ±0.0001 | c(Å) ±0.0001 | V(Å ³) ±0.02 |
| Ortorrómbica <i>Pbnm</i> (60.13%) | 5.5216 | 5.4948 | 7.7792 | 236.03 |
| Ortorrómbica <i>Pnma</i> (22.17%) | 5.6170 | 7.5322 | 5.2848 | 223.59 |
| Trigonal <i>R-3c</i> (11.31%) | 5.5282 | 5.5282 | 13.4785 | 356.73 |

Tabla 4-2 Parámetros de celda como función del dopaje para muestras recocidas a T=1100°C, para los sistemas cristalinos, ortorrómbico y trigonal

| Muestra $x=0.3$ $y=0.0$ | | | | |
|--------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------------------|
| Fases | a(Å) ±0.0001 | b(Å) ±0.0001 | c(Å) ±0.0001 | V(Å ³) ±0.02 |
| Ortorrómbica <i>Pbnm</i> (29.86%) | 5.4974 | 5.4940 | 7.8017 | 235.63 |
| Ortorrómbica <i>Pnma</i> (32.55%) | 5.8170 | 7.4572 | 5.3162 | 230.61 |
| Trigonal <i>R-3c</i> (37.54%) | 5.5303 | 5.5303 | 13.4336 | 355.81 |
| Muestra $x=0.3$ $y=0.1$ | | | | |
| Fases | a(Å) ±0.0001 | b(Å) ±0.0001 | c(Å) ±0.0001 | V(Å ³) ±0.02 |
| Ortorrómbica <i>Pbnm</i> (37.18%) | 5.5535 | 5.5139 | 7.7435 | 237.12 |
| Ortorrómbica <i>Pnma</i> (28.35%) | 5.6410 | 7.5663 | 5.3430 | 228.04 |
| Trigonal <i>R-3c</i> (34.46%) | 5.5233 | 5.5233 | 13.4439 | 355.18 |
| Muestra $x=0.3$ $y=0.2$ | | | | |
| Fases | a(Å) ±0.0001 | b(Å) ±0.0001 | c(Å) ±0.0001 | V(Å ³) ±0.02 |
| Ortorrómbica <i>Pbnm</i> (58.45%) | 5.5087 | 5.5302 | 7.7800 | 237.01 |
| Ortorrómbica <i>Pnma</i> (25.46%) | 5.6614 | 7.5551 | 5.3205 | 227.57 |
| Trigonal <i>R-3c</i> (15.68%) | 5.5237 | 5.5237 | 13.4548 | 355.53 |
| Muestra $x=0.3$ $y=0.3$ | | | | |
| Fases | a(Å) ±0.0001 | b(Å) ±0.0001 | c(Å) ±0.0001 | V(Å ³) ±0.02 |
| Ortorrómbica <i>Pbnm</i> (49.96%) | 5.4999 | 5.5309 | 7.7791 | 236.64 |
| Ortorrómbica <i>Pnma</i> (26.78%) | 5.6168 | 7.5928 | 5.3423 | 227.83 |
| Trigonal <i>R-3c</i> (21.19%) | 5.5191 | 5.5191 | 13.4981 | 356.07 |
| Muestra $x=0.3$ $y=0.4$ | | | | |
| Fases | a(Å) ±0.0001 | b(Å) ±0.0001 | c(Å) ±0.0001 | V(Å ³) ±0.02 |
| Ortorrómbica <i>Pbnm</i> (30.99%) | 5.4913 | 5.5202 | 7.7689 | 235.501 |
| Ortorrómbica <i>Pnma</i> (31.42%) | 5.5933 | 7.7416 | 5.3421 | 231.316 |
| Trigonal <i>R-3c</i> (32.57%) | 5.5137 | 5.5137 | 13.4912 | 355.189 |

Tabla 4-3 Parámetros de celda como función del dopaje para muestras recocidas a $T=1200^\circ\text{C}$, para los sistemas cristalinos, ortorrómbico y trigonal.

| Muestra $x=0.3$ $y=0.0$ | | | | |
|-------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------------------|
| Fases | a(Å) ±0.0001 | b(Å) ±0.0001 | c(Å) ±0.0001 | V(Å ³) ±0.02 |
| Ortorrómbica Pbnm (72.09%) | 5.5137 | 5.5716 | 7.6746 | 235.76 |
| Ortorrómbica Pnma (27.39%) | 5.6959 | 7.6231 | 5.3070 | 230.43 |
| Trigonal R-3c (0.16%) | 5.1357 | 5.1357 | 5.6205 | 128.38 |
| Muestra $x=0.3$ $y=0.1$ | | | | |
| Fases | a(Å) ±0.0001 | b(Å) ±0.0001 | c(Å) ±0.0001 | V(Å ³) ±0.02 |
| Ortorrómbica Pbnm (72.13%) | 5.5194 | 5.5570 | 7.7117 | 236.53 |
| Ortorrómbica Pnma (27.48%) | 5.6120 | 7.7269 | 5.3419 | 231.64 |
| Trigonal R-3c (0.13%) | 5.1143 | 5.1143 | 5.5947 | 126.73 |
| Muestra $x=0.3$ $y=0.2$ | | | | |
| Fases | a(Å) ±0.0001 | b(Å) ±0.0001 | c(Å) ±0.0001 | V(Å ³) ±0.02 |
| Ortorrómbica Pbnm (68.36%) | 5.4989 | 5.5539 | 7.7614 | 237.04 |
| Ortorrómbica Pnma (29.38%) | 5.4522 | 7.7329 | 5.5763 | 235.11 |
| Trigonal R-3c (0.09%) | 5.1357 | 5.1357 | 5.6205 | 128.38 |
| Muestra $x=0.3$ $y=0.3$ | | | | |
| Fases | a(Å) ±0.0001 | b(Å) ±0.0001 | c(Å) ±0.0001 | V(Å ³) ±0.02 |
| Ortorrómbica Pbnm (69.67%) | 5.4940 | 5.5497 | 7.7798 | 237.20 |
| Ortorrómbica Pnma (26.82%) | 5.5694 | 7.7566 | 5.4733 | 236.45 |
| Trigonal R-3c (0.18%) | 5.5191 | 5.5191 | 13.4828 | 355.67 |
| Muestra $x=0.3$ $y=0.4$ | | | | |
| fases | a(Å) ±0.0001 | b(Å) ±0.0001 | c(Å) ±0.0001 | V(Å ³) ±0.02 |
| Ortorrómbica Pbnm (85.22%) | 5.5137 | 5.5422 | 7.7997 | 238.34 |
| Ortorrómbica Pnma (0.01%) | 5.5694 | 7.7566 | 5.4733 | 236.45 |
| Trigonal R-3c (0.26%) | 5.5191 | 5.5191 | 13.4828 | 355.67 |

De las tablas anteriores se han graficado los parámetros a y b para las fases ortorrómbicas $Pnma$ y $Pbnm$, como se muestra en las figuras 4-2, 4-3 y 4-4.

Sobre los parámetros de red

Como se observa en la figura 4-2, para la muestra recocida a 1000°C , en la fase $Pnma$ el incremento del contenido de Zn incrementa el parámetro b mientras reduce el parámetro a . Este comportamiento se reproduce para la muestra recocida a $T=1100^{\circ}\text{C}$ y parcialmente para la misma fase en la muestra recocida 1200°C . Por otra parte se observa un incremento leve en ambos parámetros con el incremento en la temperatura de recocido para la fase $Pnma$. Para el caso de la fase $Pbnm$ se observa un comportamiento similar de a y b como función de y para $T_{\text{recocido}}=1000^{\circ}\text{C}$ y 1100°C . Por otro lado el comportamiento de a y b como función de y para la muestra $T_{\text{recocido}}=1200^{\circ}\text{C}$ difiere de los anteriores.

Figura 4-2 Comparación de los parámetros de red a , b de la celda unidad en función del dopaje de Zn en la muestra para $T_{\text{recocido}}=1000^{\circ}\text{C}$. Fase $Pnma$ (izquierda) y $Pbnm$ (derecha).

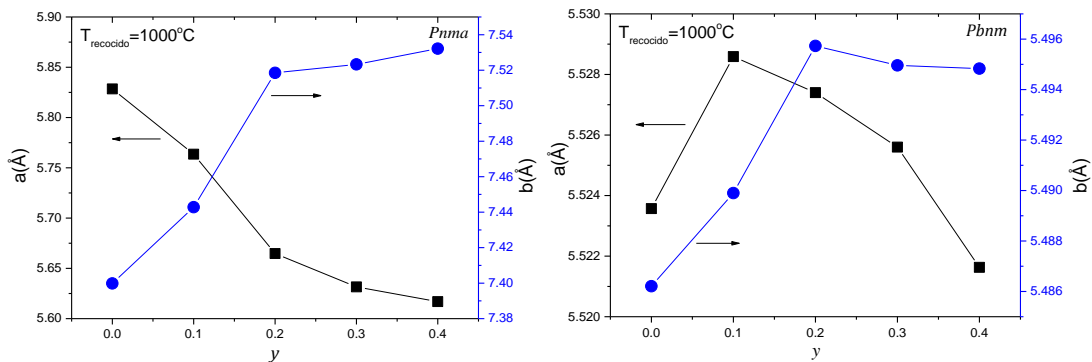


Figura 4-3 Comparación de los parámetros de red a , b de la celda unidad en función del dopaje de Zn en la muestra para $T_{\text{recocido}}=1100^{\circ}\text{C}$. Fase $Pnma$ (izquierda) y $Pbnm$ (derecha).

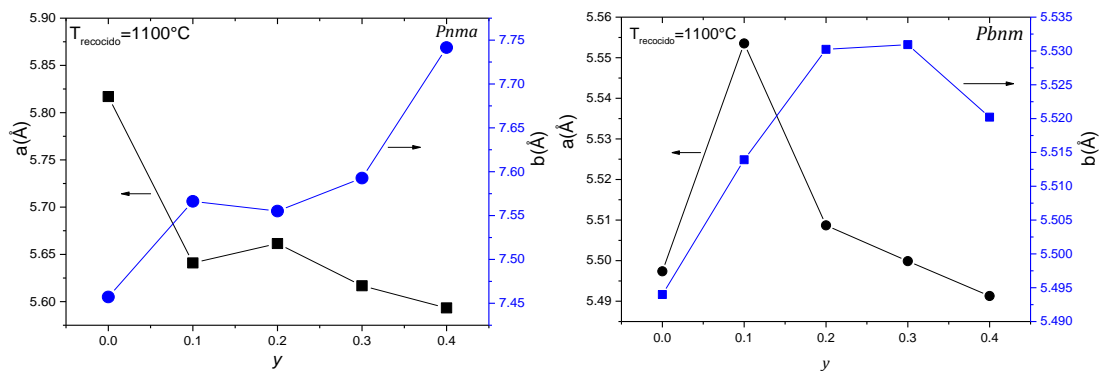
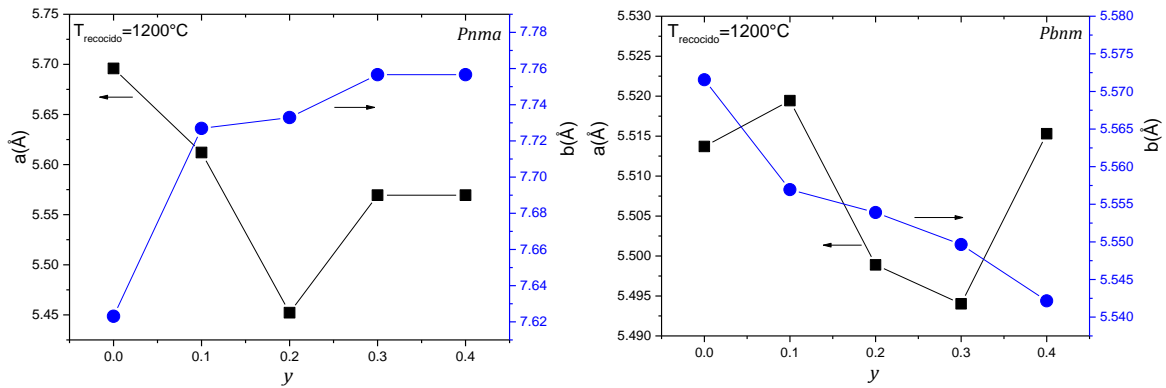


Figura 4-4 Comparación de los parámetros de red a , b de la celda unidad en función del dopaje de Zn en la muestra para $T_{\text{recocido}}=1200^\circ\text{C}$. Fase $Pnma$ (izquierda) y $Pbnm$ (derecha).



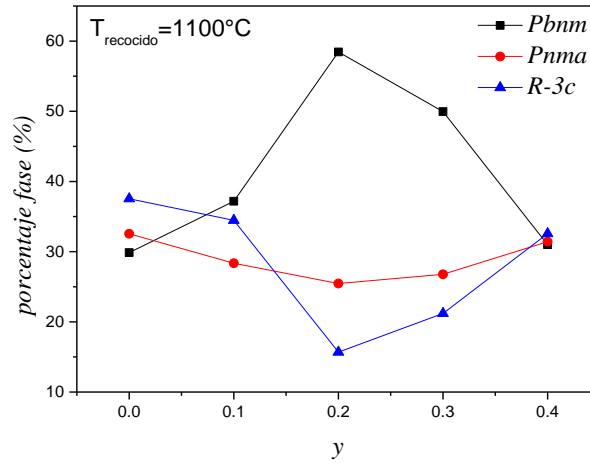
Sobre la presencia de fases

De la tabla 4-1 se observa que para $T_{\text{recocido}}=1000^\circ\text{C}$, con el incremento de Zn , hay una reducción en la fase trigonal y un incremento en la fase ortorrómbica. Además se tiene que el porcentaje de Dy_2O_3 varía entre 3 y 6 % para las muestras recocidas a 1000°C

El porcentaje de las fases en función del dopaje de Zn para para $T_{\text{recocido}}=1100^\circ\text{C}$, muestra para $y=0.2$ una mayor presencia de la fase $Pbnm$. Para valores $y=0.4$ las tres fases están igualmente presentes en esta muestra (ver figura 4-5). En este caso el porcentaje de Dy_2O_3 es inferior al 5%.

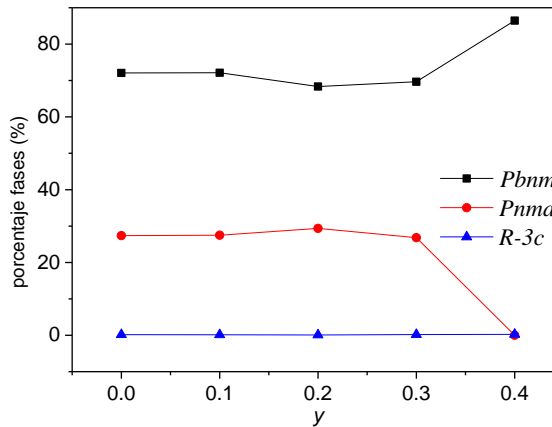
Se ha encontrado en manganitas dopadas con Zn también fabricadas por el método de reacción de estado sólido, una transición entre una estructura romboédrica a una ortorrómbica [13] a medida que el dopaje de Zn aumenta. En nuestro caso podemos identificar una a una la variación en la concentración de cada una de las fases pudiendo afirmar que la fase predominante para $y=0.0$ es la fase trigonal, pero para valores de $y > 0.1$ lo es la fase ortorrómbica.

Figura 4-5 Variación de las fases con el incremento de Zn



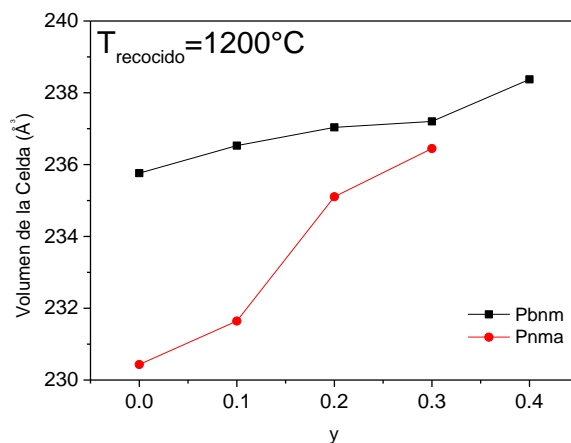
Las muestras recocidas a 1200°C mostraron una reducción importante de la fase trigonal (que nos supera el 0.5%) y una reducción de las fases no deseadas (Dy_2O_3) hasta valores inferiores al 1% como función de y excepto para $y=0.4$. (Ver figura 4-6) A medida que la concentración de Zn aumenta, se observan además leves variaciones en la distribución de $Pbnm$ y $Pnma$, para $y < 0.4$. Para $y=0.4$ se reduce drásticamente la presencia de la fase $Pnma$.

Figura 4-6 Distribución porcentual de fases como función de la concentración y para $T_{recocido} = 1200^\circ C$



Para estas muestras se observa un incremento en el volumen como función de y (ver figura 4-7). Esto muestra un comportamiento diferente con las muestras fabricadas a 1100°C, en donde el volumen permanecía constante con y .

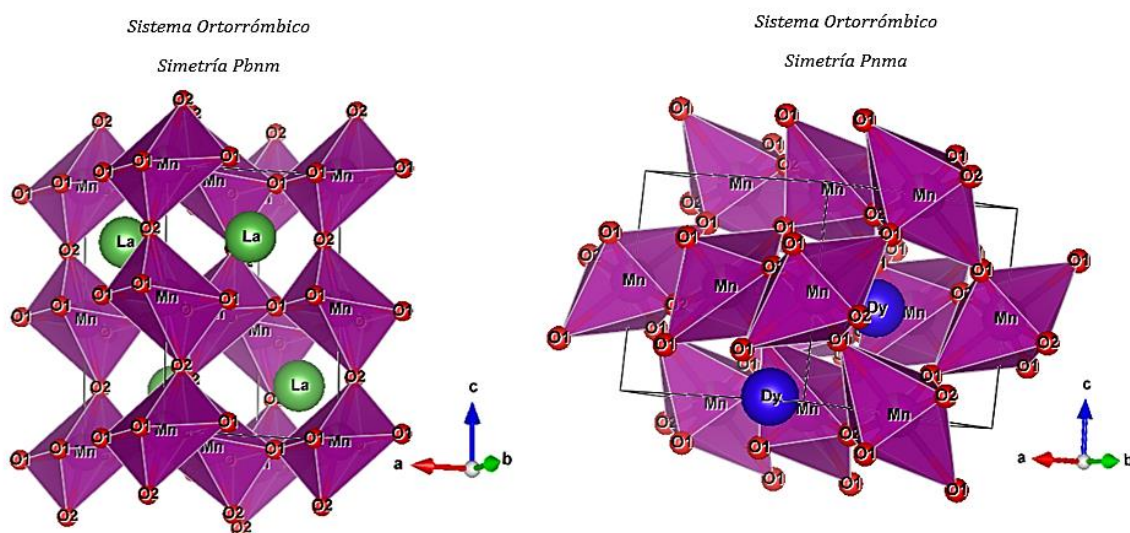
Figura 4-7 Variación del volumen de las celdas con simetrías $Pbnm$ y $Pnma$, de muestras recocidas a 1200°C



Sobre las distorsiones

Como es conocido, las propiedades magnéticas de las perovskitas están fuertemente influenciadas por las distorsiones de los octaedros y su inclinación. Un trabajo reportando estas distorsiones de las muestras recocidas a 1000°C fue publicado recientemente [62] en donde se evidencia que la inclusión del Dy en la fase $Pnma$ (Dy en el sitio A de la estructura), incrementa la inclinación respecto a la fase $Pbnm$ (La en el sitio A), posiblemente por el pequeño tamaño iónico relativo.

Figura 4-8 Representación de las fases presentes en la manganita $La_{0.7}Dy_{0.3}Mn_{0.9}Zn_{0.1}O_3$ ($0.0 \leq y \leq 0.4$) utilizando el programa Vesta



Por medio del refinamiento de los difractogramas se obtuvieron, además de los parámetros de red y la representación de la celda (ver figura 4-8), los parámetros asociados a la distorsión de

los octaedros, longitud del enlace $Mn-O$ y el ángulo de inclinación en la cadena $Mn-O-Mn$, estos valores se reportan en la tabla 4-4.

Las distorsiones fueron estudiadas para la fase ortorrómbica, debido a que porcentualmente es la fase representativa de la manganita preparada a 1200° C.

Tabla 4-4 parámetros asociados a la distorsión de los octaedros de la estructura perovskita en función del dopaje de Zn

| Distorsión | y=0.0 | | y=0.1 | | y=0.2 | | y=0.3 | | y=0.4 |
|------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | <i>Pbnm</i> | <i>Pnma</i> | <i>Pbnm</i> | <i>Pnma</i> | <i>Pbnm</i> | <i>Pnma</i> | <i>Pbnm</i> | <i>Pnma</i> | <i>Pbnm</i> |
| ángulo $Mn-O_1-Mn$ (°) | 171.41 | 154.941 | 171.246 | 161.131 | 150.158 | 169.589 | 155.444 | 160.7453 | 157.311 |
| ángulo $Mn-O_2-Mn$ (°) | 147.578 | 151.185 | 142.920 | 149.236 | 162.357 | 167.160 | 154.964 | 145.7296 | 151.910 |
| longitud O_1-Mn (Å) | 1.9811 | 1.8765 | 1.9709 | 1.5117 | 1.8697 | 1.7631 | 1.8963 | 2.2206 | 2.0098 |
| longitud O_2-Mn (Å) | 1.9981 | 1.9677 | 2.0335 | 2.0035 | 1.9636 | 1.9454 | 1.9923 | 2.0292 | 2.0104 |

La medida del ángulo es un indicativo directo de la inclinación de los octaedros, el cual podrá afectar la movilidad de los electrones e_g . Esta es una razón por la cual el análisis de la inclinación se hace necesario al momento de evaluar el comportamiento eléctrico y magnético del material.

Adicionalmente se muestra en este trabajo [62] que el volumen de la celda no se ve fuertemente afectado por el incremento de átomos de mayor tamaño (Zn), lo cual se justifica por la compensación de la inclinación inducido por el Dy . Esto es, átomos grandes ingresan en la red (Zn) generando una mayor distorsión en los octaedros vecinos. Para estas muestras se evidenció un incremento en la distancia $Mn-O$ (ver figura 4-9) como efecto del dopaje, lo cual se explica teniendo en cuenta que cada Zn afecta al menos 6 octaedros vecinos induciendo tal tipo de distorsión.

Figura 4-9 Comparación de la distancia $Mn-O$ apical (cuadrados cerrados) y en el plano (círculos cerrados) de las muestras recocidas a $1000^\circ C$ [62], con respecto a las reportadas [13] (símbolos abiertos).

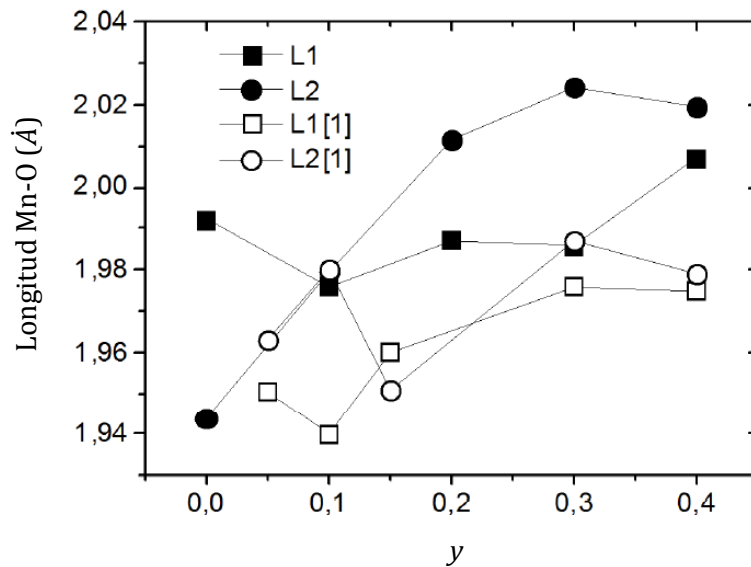


Figura 4-10 Variación de los ángulos de enlace $Mn-O-Mn$ en función del dopaje de Zn . En donde θ_1 representa el ángulo formado por el enlace $Mn-O-Mn$ en el plano ab , y θ_2 al ángulo formado por el enlace $Mn-O-Mn$ apical (eje c).

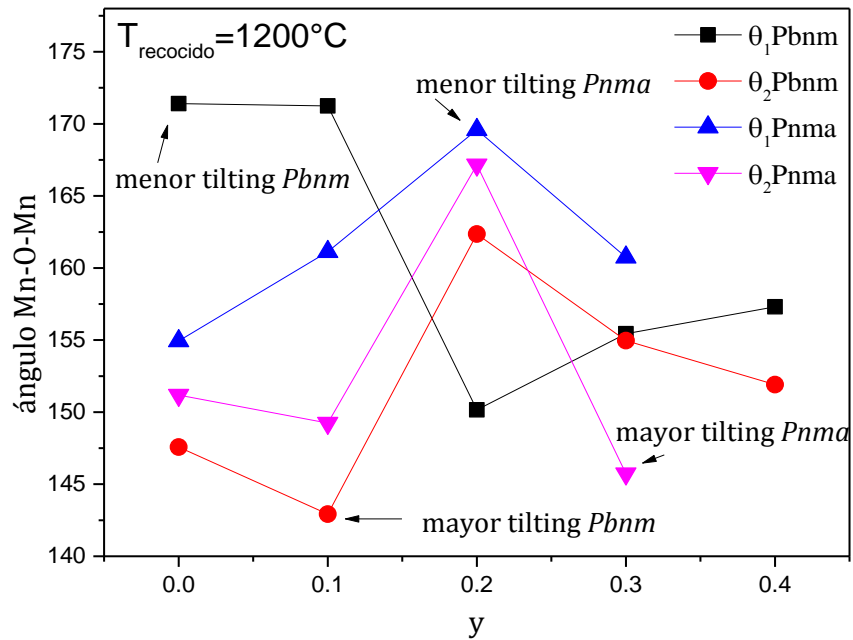
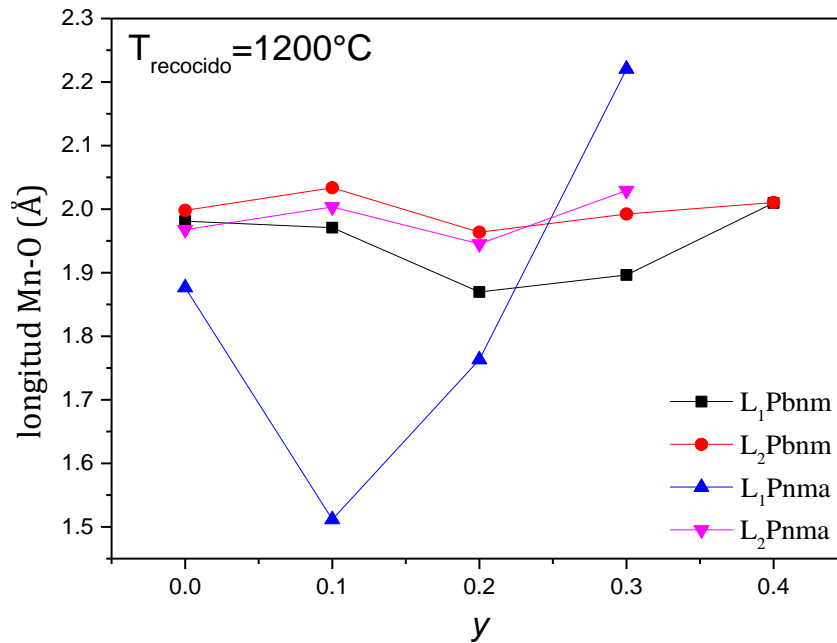


Figura 4-11 Comportamiento de las longitudes de enlace $Mn-O$ en los octaedros, en función del dopaje, en donde L_1 es la distancia $Mn-O$ en el plano ab y L_2 es la distancia $Mn-O$ en la dirección apical (c).



Teniendo en cuenta que un ángulo ideal de una celda no distorsionada es de 180° , vemos de la figura 4-10, que la fase $Pbnm$ para $y=0.0$ presenta la menor distorsión o inclinación apical y la mayor distorsión apical para $y=0.2$. Esta misma fase presenta los mayores valores de inclinación en el plano ab para $y=0.1$. Para la fase $Pnma$ se presenta la menor distorsión o inclinación apical para $y=0.2$ la mayor distorsión es en el plano ab para $y=0.3$.

En la figura 4-11 tenemos que L_1 representa la distancia entre el ion de Mn/Zn y los oxígenos del plano ab del octaedro, y L_2 corresponde a la distancia Mn/Zn y los oxígenos apicales. Como se observa, para $y=0.0$ la distorsión de los octaedros en la fase $Pbnm$ es casi nulo, mientras la distorsión en los octaedros $Pnma$ es mayor. Estas distorsiones se pueden originar tanto en un efecto Jahn Teller como en una distorsión inducida por la presencia de Zn .

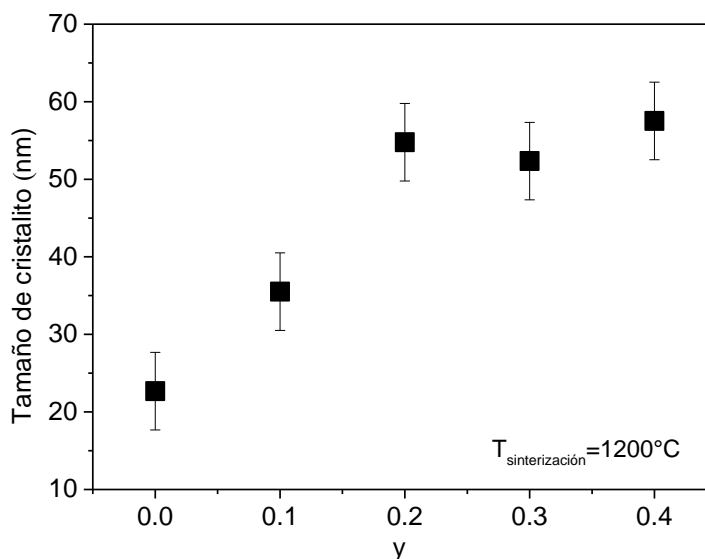
Se muestra que en el caso de la fase $Pbnm$ a medida que se incrementa el Zn la distorsión se incrementa, sin embargo para $y=0.4$ el octaedro deja de estar distorsionado nuevamente. La distorsión de los octaedros del $Pbnm$ es con alargamientos en la dirección c , mientras que en general la distorsión de los octaedros en la fase $Pnma$ es con ensanchamiento en el plano ab , excepto en $y=0.3$ cuando la distorsión $Pnma$ se invierte.

Además se puede evidenciar que a medida que aumenta el dopaje de Zn , el número de iones Mn^{4+} aumenta, lo cual implica que hay una disminución en el efecto Jahn Teller en los octaedros que los contienen. Esto puede ser causa de la reducción de la distorsión para $y=0.4$ con alto contenido de Zn .

Tamaño de cristalito

El tamaño de cristalito τ de las muestras recocidas a 1200°C fue evaluado a partir de la fórmula de Scherrer (ecuación 2-3). En nuestro caso empleamos $k=0.9$ y $\lambda = 15.4056 \text{ nm}$. En la figura 4-12 se reportan los valores obtenidos para las diferentes concentraciones. Como se observa hay una tendencia a un incremento en el tamaño del cristalito con incremento de la concentración de Zn .

Figura 4-12 Comportamiento del tamaño de cristalito en función del incremento de Zn en la manganita



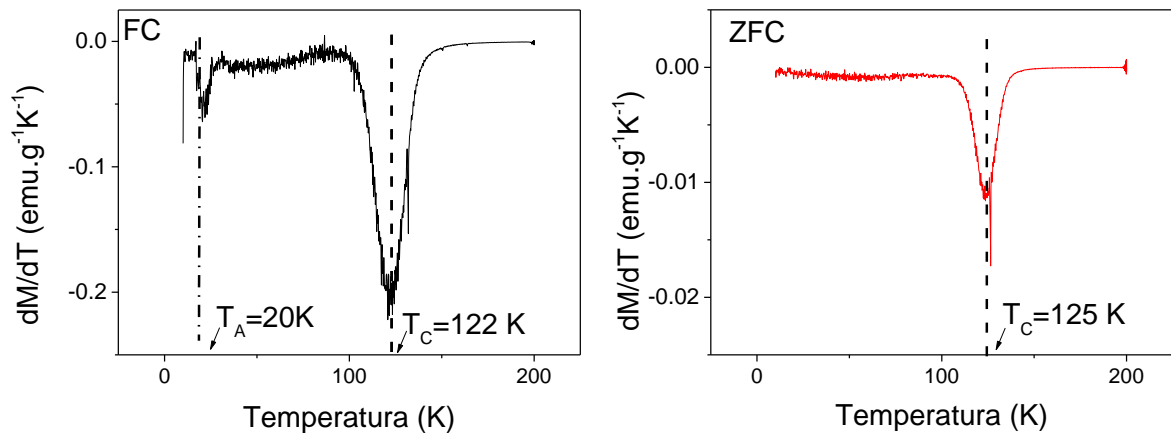
4.2 Comportamiento Magnético

Las muestras fabricadas a $T = 1200^\circ\text{C}$ fueron evaluadas por medidas de magnetización vs temperatura y magnetización vs campo externo aplicado, con los procesos y parámetros descritos en la sección 2.2.2

Para la muestra $y = 0.0$ se observó una única transición a $172K$. (ver figura 3-6), mientras que para $y \geq 0.1$ se observan dos transiciones (ver figuras 3-7 a 3-10). En el caso de $y = 0.0$, la ausencia de átomos de Zn^{2+} haría esperar que el material presentara una única transición Paramagnética - Antiferromagnética en T_N , es decir sin incremento en $M(T)$. Por el contrario la transición observada en la figura 3-6 en $T_c = 172K$, es evidencia de la presencia de Mn^{4+} . Lo anterior se puede explicar por la presencia de vacancias de La o Dy en la muestra, lo cual resulta en el autodopaje de Mn^{4+} en razón de tres Mn^{4+} por cada vacancia de La o Dy .

Un fenómeno se observó para la muestra $y=0.1$, y consiste en la aparición de una fase adicional bien demarcada para $T = 17K$. En la figura 4-13 se observan las derivadas dM/dT para $y=0.1$ señalando los dos picos observados a FC y la ausencia del pico 17K para ZFC.

Figura 4-13 Derivadas de la magnetización como función de la temperatura para $y=0.1$ FC y ZFC



La transición F-P que se observa a $122K$ y $125K$ (cuyo corrimiento se origina en el campo externo) señala el ordenamiento de una red ferromagnética alrededor de T_c . Para bajas temperaturas, cercanas a $17K$, aparece una transición anómala (T_A), no observada en las medidas ZFC de la muestra $y=0.1$.

Esta reducción en la magnetización en FC se puede atribuir a la inversión de la orientación de los dominios FM de las cadenas del $Dy-La-Dy$ respecto a las cadenas de la subred $Mn-O-Mn$. Por efecto del campo magnético se esperaría que ellos se vuelvan a orientar incrementando nuevamente la magnetización. Esto se observó a partir de las medidas de M vs H (ver figuras 4-19 y 4-20).

Mientras para la muestra $y=0.2$ la temperatura de curie está en 72K (ver figura 3-8), para las muestras $0.3 < y < 0.4$ (ver figuras 3-9 y 3-10) se observa la T_c de una transición PM-FM cerca de 30K. En estas tres muestras se observa un incremento en la magnetización a medida que se reduce $T < T_c$ seguida de una reducción en M alrededor de una temperatura registrada en las tablas 4-5 y 4-6 como T_{SG} (para estas muestras), cuyo comportamiento es asociado a un comportamiento tipo vidrio de espín pero recientemente se ha llegado al consenso de originarse en el anclaje de dominios originados en la presencia del Dy y Mn^{4+} [63].

La presencia de esta reducción es un indicativo de un FM de corto alcance evidenciado en congelamiento de dominios FM en las redes $Mn-O-Mn$. Este comportamiento se observa hasta una temperatura cercana a 10K (ver inset figura 3-10) el cual es asociado a un ordenamiento FM de la red del Dy . La existencia de este mínimo indica un ordenamiento FM de esta red que contribuye al incremento de la magnetización.

Para las diferentes muestras, se observa en la figura 4-14, en general una reducción de la magnetización con la concentración de Zn ; lo cual es comprensible teniendo en cuenta que la inclusión de Zn sustituye los átomos magnéticos de Mn en el material. En la tabla 4-5 y 4-6 se presentan los valores de las temperaturas de transición obtenidos a partir de dM/dT para las diferentes muestras con y sin campo respectivamente.

Figura 4-14 Medidas de magnetización vs temperatura a FC ($H=0,01T$) de todas las muestras

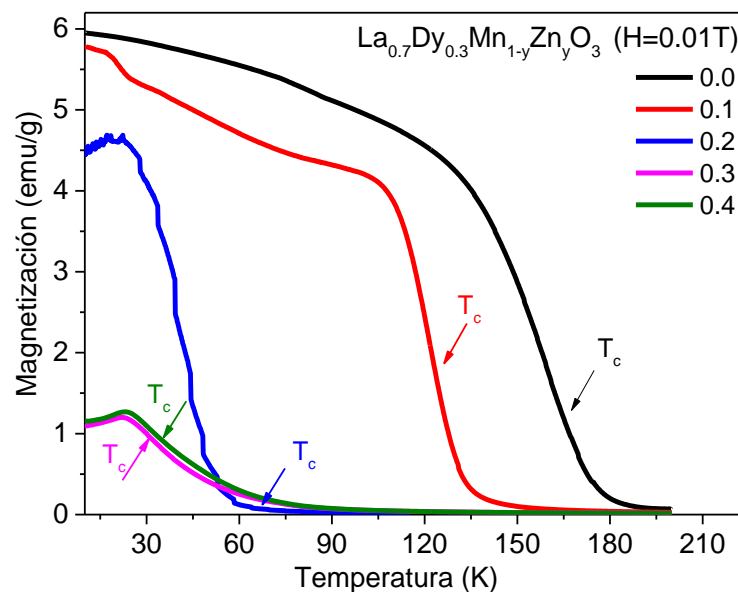


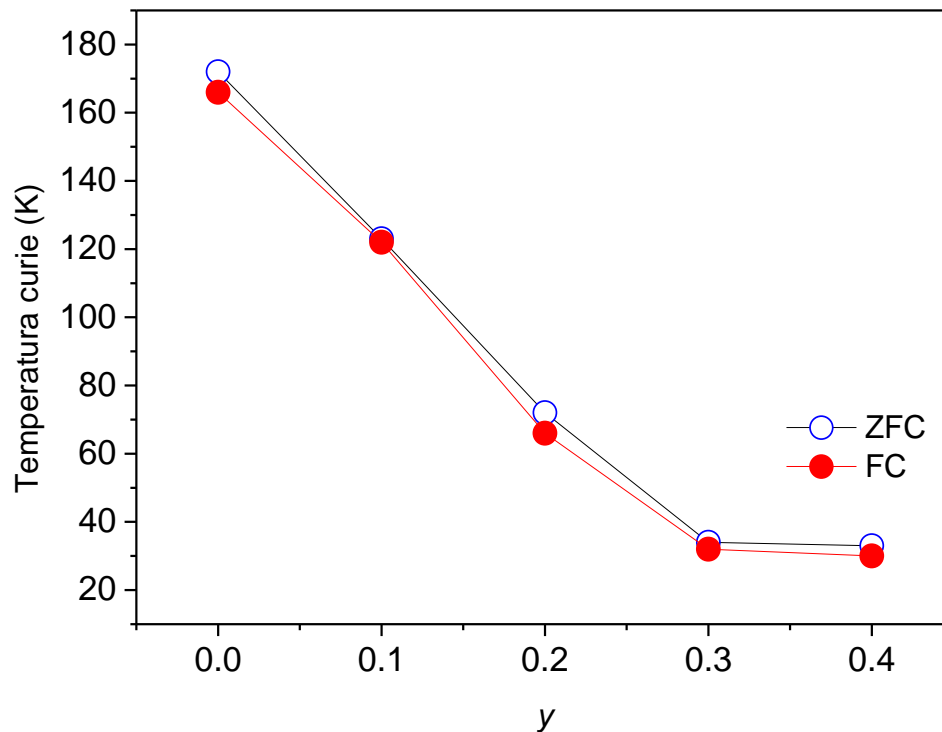
Tabla 4-5 Temperaturas de transición para muestras con $0 \leq y \leq 0.4$ sin campo magnético aplicado

| Temperatura a partir de M vs T (ZFC) | T_c (K) | T_{SG} (K) | $T_{Neel\ Onset}$ (K) |
|---------------------------------------|-----------|--------------|-----------------------|
| $La_{0.7}Dy_{0.3}MnZO_3$ | 172 | - | - |
| $La_{0.7}Dy_{0.3}Mn_{0.9}Zn_{0.1}O_3$ | 125 | - | - |
| $La_{0.7}Dy_{0.3}Mn_{0.8}Zn_{0.2}O_3$ | 72 | 17 | - |
| $La_{0.7}Dy_{0.3}Mn_{0.7}Zn_{0.3}O_3$ | 34 | 20 | - |
| $La_{0.7}Dy_{0.3}Mn_{0.6}Zn_{0.4}O_3$ | 33 | 25 | 22 |

Tabla 4-6 Temperaturas de transición para muestras con $0 \leq y \leq 0.4$ con campo magnético aplicado ($H=0.01T$)

| Temperatura a partir de M vs T (FC) | T_c (K) | T_A (K) | T_{SG} (K) | $T_{Neel\ Onset}$ (K) |
|---------------------------------------|-----------|-----------|--------------|-----------------------|
| $La_{0.7}Dy_{0.3}MnO_3$ | 166 | | - | - |
| $La_{0.7}Dy_{0.3}Mn_{0.9}Zn_{0.1}O_3$ | 122 | 20 | | - |
| $La_{0.7}Dy_{0.3}Mn_{0.8}Zn_{0.2}O_3$ | 66 | | 18 | - |
| $La_{0.7}Dy_{0.3}Mn_{0.7}Zn_{0.3}O_3$ | 32 | | 19 | - |
| $La_{0.7}Dy_{0.3}Mn_{0.6}Zn_{0.4}O_3$ | 30 | | 20 | 10 |

Figura 4-15 Variación de la temperatura de curie con la concentración

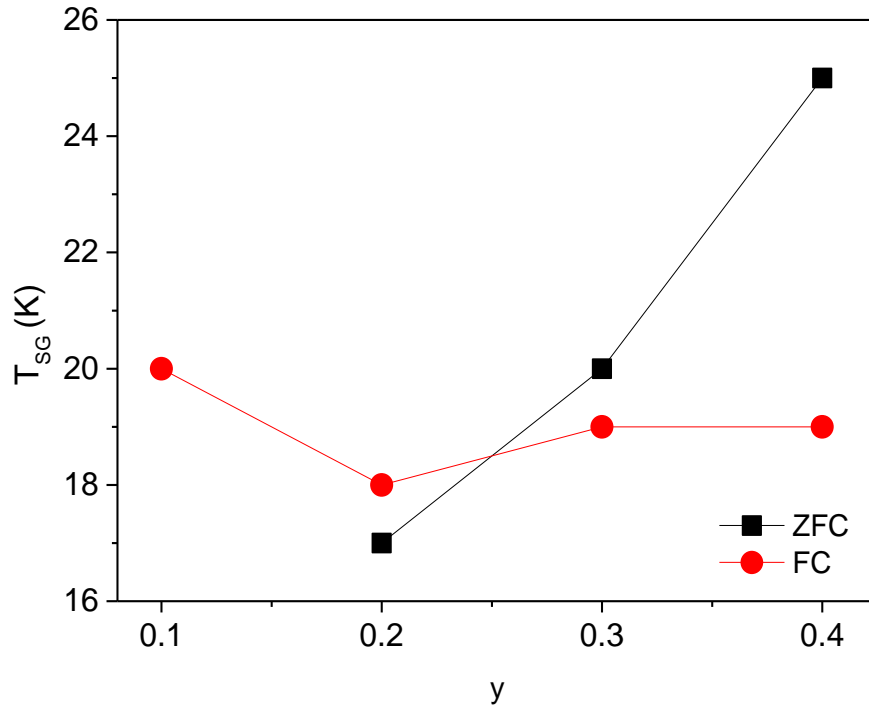


Es de resaltar que la temperatura de curie como función de la concentración de Zn (ver figura 4-15) muestra una reducción de T_c con el incremento de Zn. Es así como se reportan en este

trabajo T_c cercanas a los 30K como transición FM-PM, lo cual ha sido observado para otras manganitas en las cuales se identifica coexistencia de fases AF- FM [64].

Para muestras de $LaMn_{1-y}Zn_yO_3$ ($0.05 \leq y \leq 0.4$) se ha reportado una caída muy rápida de T_c para $y=0.05$ con un valor de temperatura $T_c=205K$ [13] mientras que nuestra temperatura T_c para $y=0.0$ es de $T_c=172K$. Esta reducción en T_c ha sido atribuida a las distorsiones generadas por la presencia de átomos de pequeño tamaño como es el caso del Dy [11]. En nuestro caso debemos tener en cuenta una segunda distorsión originada en la inclusión de átomos de gran tamaño como son los átomos de Zn . Esta doble distorsión se considera en este trabajo como la responsable por los bajos valores de T_c presentes. Los iones de Dy en estos casos pueden considerarse anclajes para las paredes de dominio, evitando el ordenamiento FM a las temperaturas reportadas para $LaMn_{1-y}Zn_yO_3$.

Figura 4-16 Variación de la temperatura T_{SG} con la concentración



De la figura 4-16 se observa que contrario a la transición de curie, el incremento en la concentración de Zn evidencia favorecer la transición de baja temperatura T_{SG} , es así como a mayor concentración la temperatura se da incluso a temperaturas más altas en ZFC. Para el caso FC se observa que la transición es inducida por el campo a una temperatura alrededor de 20K.

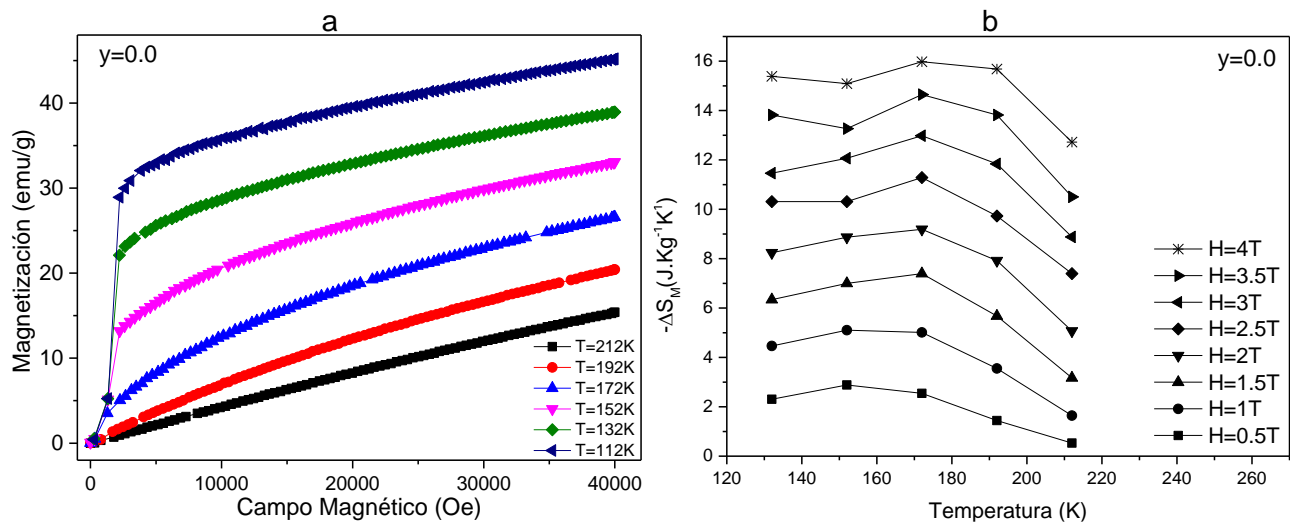
4.3 Comportamiento Magnetocalórico

4.3.1 Entropía magnética para $y=0.0$

Con el fin de evaluar el cambio en la entropía magnética de la muestra $y = 0$, se tomó el primer cuadrante de las curvas M vs H , como se muestra en la figura 4-17. Y sobre estas curvas se obtuvo el valor del cambio de entropía usando la ecuación (1.11)

En la figura 4.17b se presentan los valores obtenidos para el cambio de la entropía magnética en función de la temperatura, empleando así uno de los métodos indirectos más conocidos para determinar el efecto magnetocalórico [65]

Figura 4-17 a Primer cuadrante M vs H. b. Efecto magnetocalórico de $\text{La}_{0.7}\text{Dy}_{0.3}\text{MnZnO}_3$ a partir de isotermas de magnetización

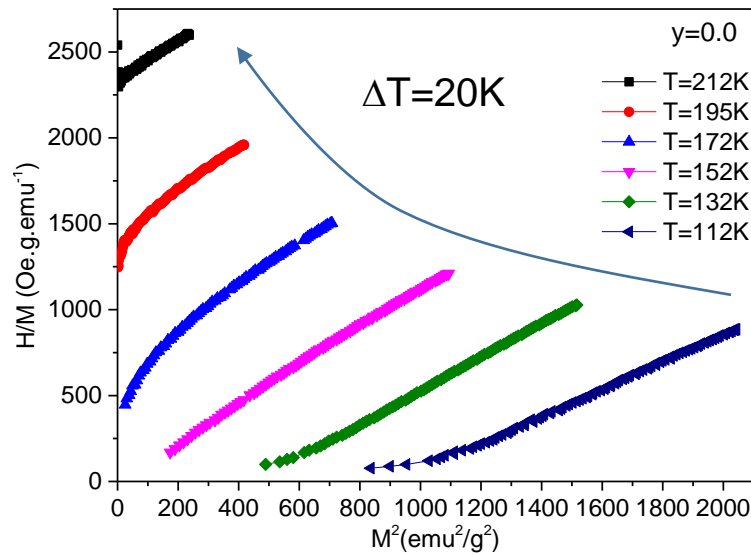


Sobre la naturaleza del tipo de transición P-FM se empleó el criterio de Banerjee [66] sobre las curvas de arrot [48] construidas graficando H/M vs M^2 y representadas en la figura 4-18. Según el criterio mencionado una pendiente positiva en las curvas de arrot indica una transición de segundo orden. Además con el cambio de la entropía máxima (en 4T) se obtuvo el valor característico del efecto magnetocalórico: $|\Delta S_M|/\Delta H$ presentado en la tabla 4-7 para $y=0.0$

La magnitud del efecto magnetocalórico evaluado mediante $|\Delta S_M|/\Delta H$ está en buen acuerdo con los valores reportados, tal como se relaciona en la tabla 4-7.

Tabla 4-7 Valores obtenidos para la cuantificación del efecto magnetocalórico: $|\Delta S_M|/\Delta H$

| | $T_{\text{transición}}$ (K) | $ \Delta S_M $ ($\text{JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$) | ΔH (T) | $ \Delta S_M /\Delta H$ ($\text{JT}^{-1}\text{Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$) |
|--|--------------------------------|--|-------------------|--|
| $\text{La}_{0.7}\text{Dy}_{0.3}\text{MnO}_3$ | 172 | 15.98 | 4 | 3.99 |
| $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ [67] | 260 | 3.7 | 1 | 3.70 |
| $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ [68] | 278 | 3.4 | 1 | 3.4 |
| $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ [69] | 368 | 0.27 | 0.05 | 5.4 |
| $\text{La}_{0.55}\text{Er}_{0.05}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ [70] | 180 | 2.7 | 1.8 | 1.5 |

Figura 4-18 Aplicación del criterio de Banerjee en las curvas de Arrot para la muestra $y=0.0$ 

4.3.2 Entropía magnética para $y=0.1$

Se evaluó la magnetización como función del campo magnético para $y=0.1$ con el fin de evaluar el efecto del Zn en la respuesta magneto- térmica de las manganitas fabricada. Como se esperaba, la curva obtenida por encima de T_c corresponde a una curva anhisterética, es decir con campo coercitivo $H_c=0$; mientras que para campos por debajo de T_c se espera una curva típica del ferromagnetismo, esto es, una curva histerética con $H_c \neq 0$ (ver inset de la figura 3-12).

A partir de la figura 4-19 se obtuvieron los valores dM/dT para $H = 5000 \text{ Oe}$ hasta 40000 Oe con un $dH = 5000 \text{ Oe}$; como se observa a bajas temperaturas la magnetización a campo bajo se reduce. Esto se observa en la región señalada que representa la reducción de M al bajar la

temperatura de 17K a 5K. Esto está en buen acuerdo con la identificación de una segunda fase a baja temperatura para la muestra $y=0.1$ en $T=20$ K a una posible región antiferromagnética, en la cual M se reduce como función de T .

Figura 4-19 Medidas comparativas de M Vs H para las muestras $y= 0.1$ para $5K < T < 153K$. El inset describe las curvas M vs H para 17K y 138 K. Se resalta en el círculo, la reducción de la magnetización para 5K respecto a 17K.

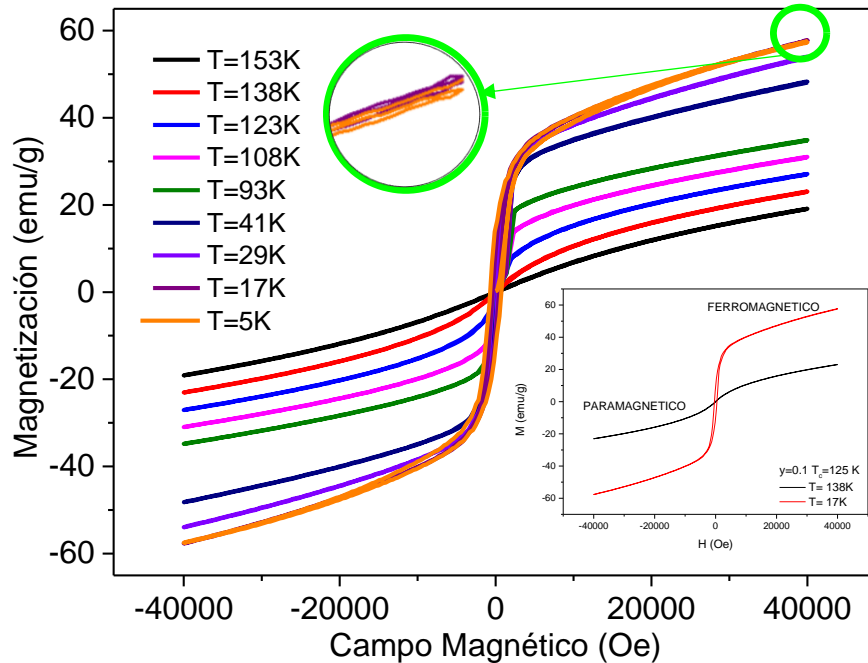
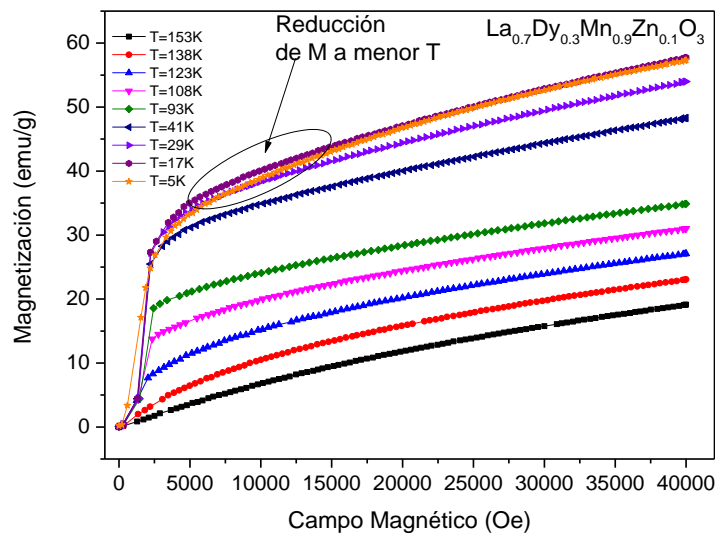


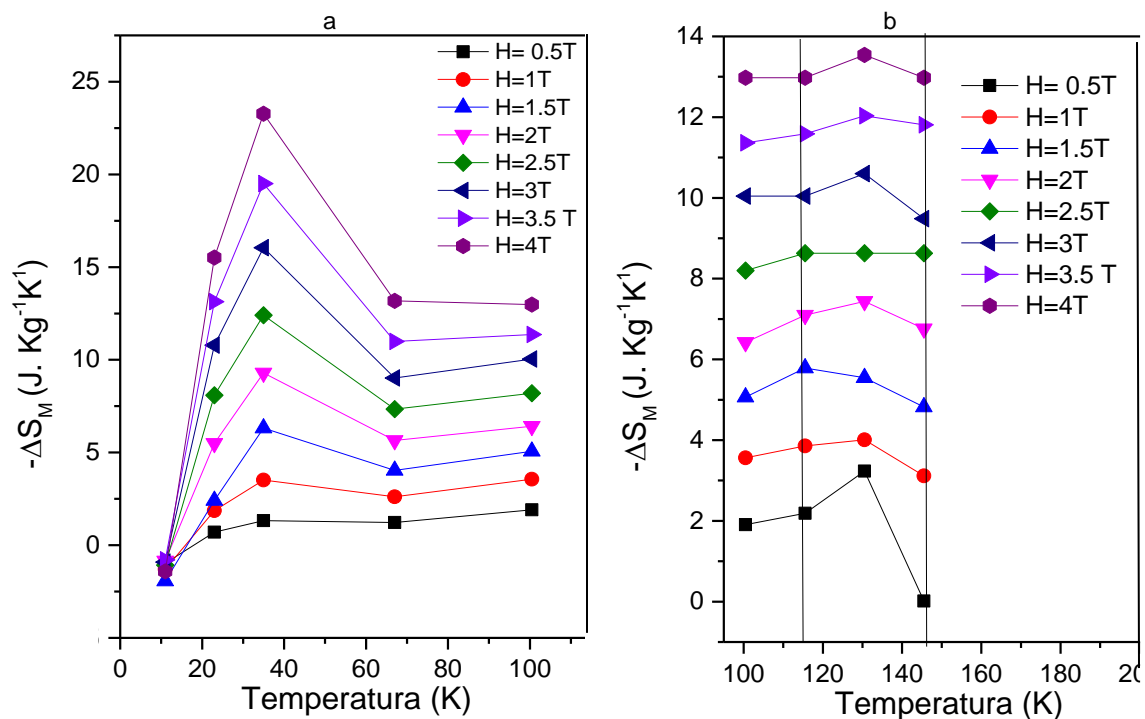
Figura 4-20 Cuadrante 1 de las isotermas M vs H , obtenidas incrementando el campo, para la muestra 0.1



El valor del cambio en la entropía magnética originado en los diferentes campos se presenta en la figura 4-21. Estos valores están en buen acuerdo con los reportados con manganitas [71]. Como se espera, el valor del cambio en la entropía es negativo indicando una reducción en S al disminuir la temperatura. Como se evidencia, en este material se observa un cambio en la entropía magnética alrededor de las dos temperaturas de transición reportadas en la tabla 4-5. Es de resaltar que la variación en la entropía es mayor en la transición T_{SG} que en la transición T_c .

Debido al número limitado de datos en la figura 4-21.b no es posible identificar de manera unívoca el valor máximo de ΔS , sin embargo podemos identificar un máximo entre 118K y 143K para T_c así como un máximo alrededor de 40K para T_{SG} .

Figura 4-21 Cambio en la entropía magnética para $y=0.1$ a. Alrededor de la temperatura de la temperatura anómala y b. alrededor de la temperatura de curie.



El efecto magnetocalórico de la muestra $y=0.1$ fue obtenido de los valores máximos de variación en la entropía magnética (ver figura 4-21), al igual que para el caso $y=0$, se evaluó en $H=4T$ obteniendo los datos reportados en la tabla 4-8

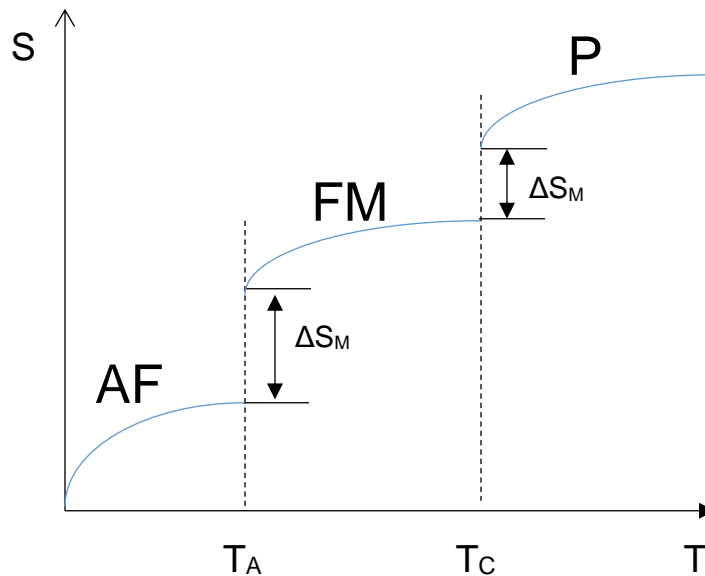
Tabla 4-8 Valores obtenidos para la cuantificación del efecto magnetocalórico: $|\Delta S_M|/\Delta H$

| Muestras $T_{\text{recocido}}=1200^\circ\text{C}$ | $T_{\text{transición}}$ (K) | $ \Delta S_M $ ($\text{JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$) | ΔH (T) | $ \Delta S_M /\Delta H$ ($\text{JT}^{-1}\text{Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$) |
|--|--------------------------------|--|-------------------|--|
| $\text{La}_{0.7}\text{Dy}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ | 122 | 13.53 | 4 | 3.38 |
| $\text{La}_{0.7}\text{Dy}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ | 20 | 23.52 | 4 | 5.88 |

Como se observa de las tablas 4-7 y 4-8, $y=0.0$ tiene un $|\Delta S_M|/\Delta H=3.99 \text{ JT}^{-1}\text{Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ mientras para $y=0.1$ $|\Delta S_M|/\Delta H=3.38 \text{ JT}^{-1}\text{Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$. Esta reducción en el intercambio de entropía magnética con el medio $-\Delta S_M$, debido a un cambio en campo magnético externo ΔH , alrededor de T_c se observa con la inclusión del Zn.

Lo anterior se puede atribuir a que se tienen menos momentos magnéticos de manganeso por unidad de masa para $y=0.1$ respecto a $y=0.0$. Esto conduce a que también se reduce el número de acoplamientos magnéticos que se deben romper cuando T se incrementa hasta T_c y por lo tanto la energía la energía total (o trabajo realizado sobre el sistema) debe ser mayor para $y=0.0$, es decir, $W \sim S$. El cambio de entropía en las transiciones puede representarse como se indica en la figura 4-22, de manera análoga a lo que sucede con las transiciones sólido-líquido-gas [72]

Figura 4-22 Representación del cambio en la entropía para las transiciones magnéticas de $y=0.1$



Se evaluó el tipo de transiciones presentes en la muestra $y=0.1$, aplicando nuevamente el criterio de Banerjee en las curvas de Arrot, como se muestra en las figuras 4-23 y 4-24, se concluye que las transiciones observadas para la muestra $y=0.1$ a T_c y T_{SG} son de segundo orden.

Figura 4-23 Isotermas H/M vs M^2 para $y=0.1$ alrededor de T_c

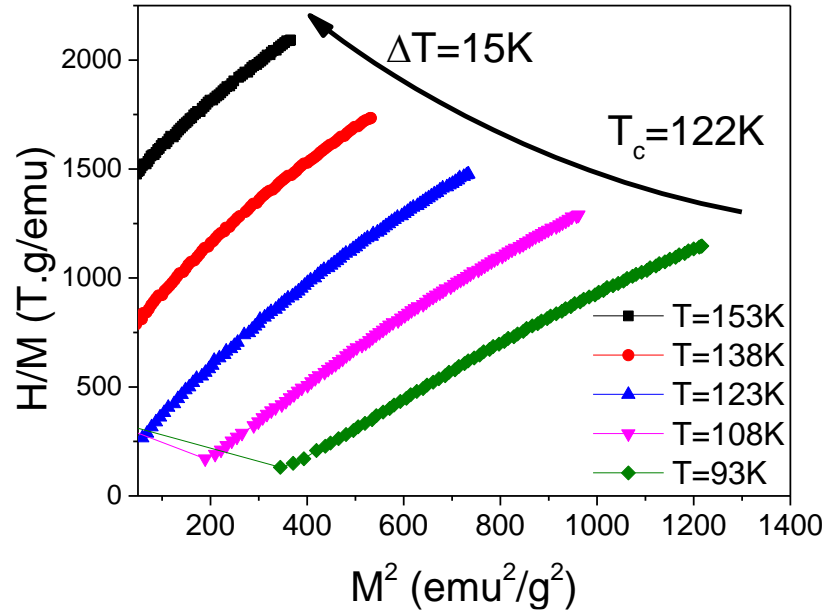
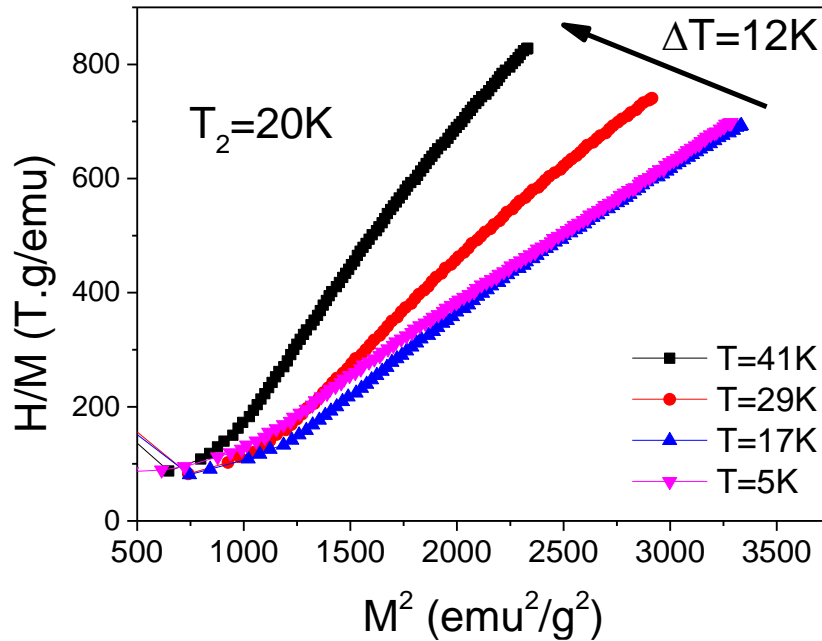


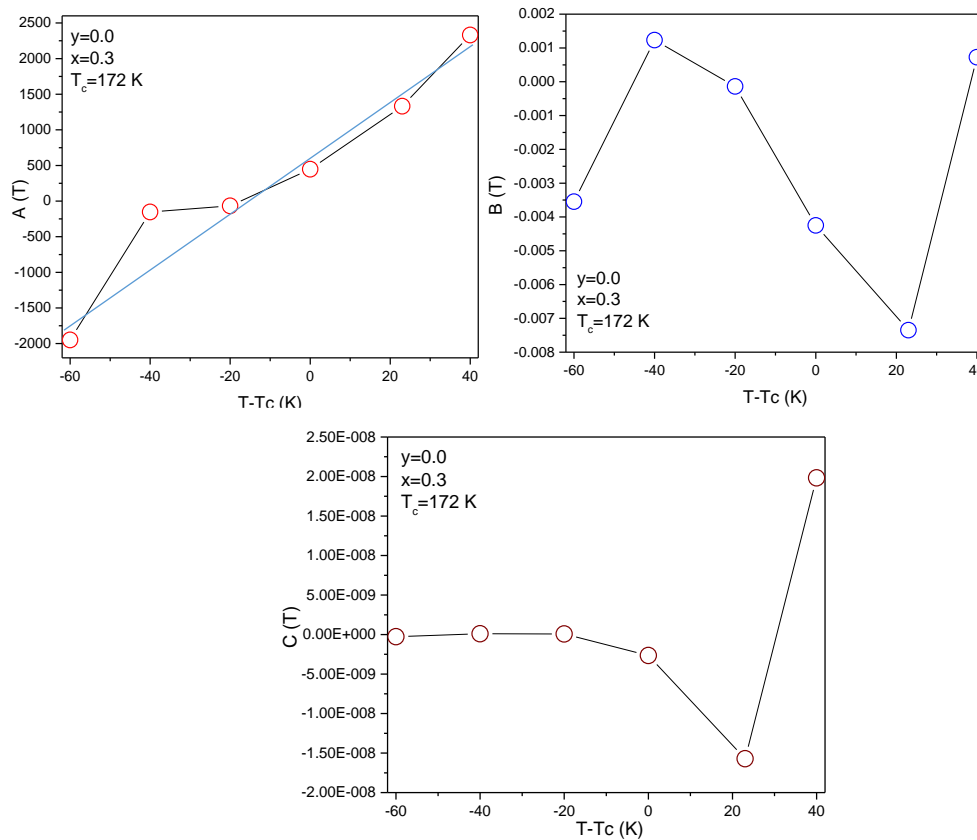
Figura 4-24 Isotermas H/M vs M^2 para $y=0.1$ alrededor de la temperatura de la transición anómala



4.3.3 Coeficientes de Landau

A partir del ajuste polinomial de las curvas de Arrot de la sección 4.3.1 y 4.3.2 y empleando la ecuación 1.14, se obtuvieron los parámetros A , B y C en función de la temperatura para las dos muestras estudiadas desde el punto de vista de su cambio en la entropía. En la figura 4-25 se presenta el comportamiento de los coeficientes de Landau, encontrando que el parámetro A no es lineal, como debería ocurrir en las transiciones de segundo orden; sin embargo, el cambio de signos negativos a positivos en la temperatura de transición cumple lo esperado en la teoría de Landau, donde $A(T) = a(T - T_c)$ con $a > 0$.

Figura 4-25 Comportamiento de los coeficientes de Landau para la muestra $y=0.0$



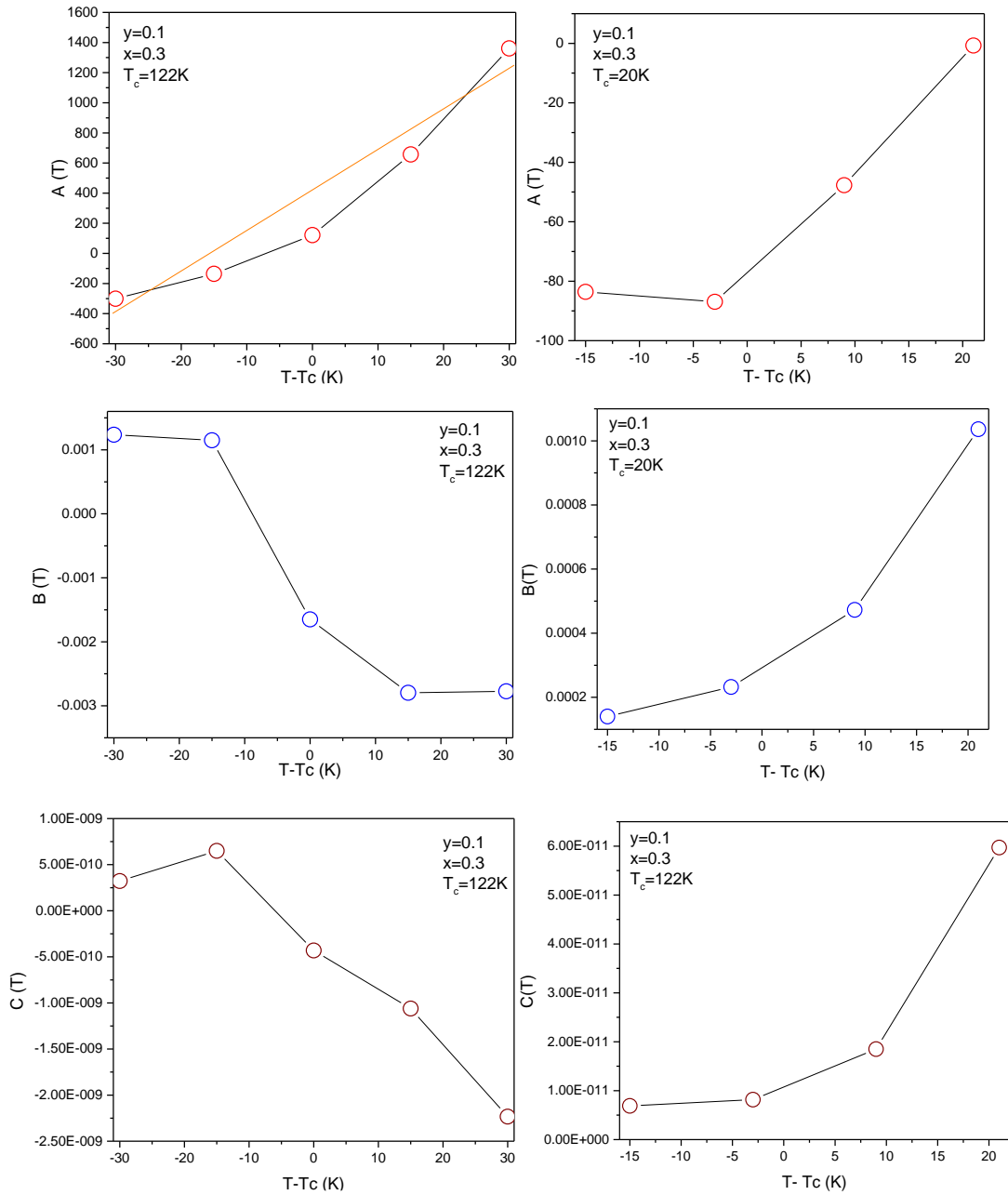
Con los coeficientes de Landau, se puede estimar la entalpía de la transición como

$$H = -a^2 \frac{(T_c - T)^2}{4B}$$

En donde para $T=212$ K se obtiene una entalpía $H = 994.68 \pm 0.01$ k T. emu. g^{-1}

En la figura 4-26, para la muestra $y=0.1$, se muestran los coeficientes de Landau para las dos regiones de transición magnética encontradas en este compuesto. De acuerdo a la teoría es de esperar que los coeficientes B y C sean no lineales. De igual manera, para $T=108K$, se calculó la entalpía $H = 359.35 K T. emu. g^{-1}$.

Figura 4-26 Comportamiento de los coeficientes de Landau para la muestra $y=0.1$ alrededor de las dos temperaturas de transición



5. Conclusiones

Se fabricaron muestras de $La_{0.7}Dy_{0.3}Mn_{1-y}Zn_yO_3$ con $0.0 \leq y \leq 0.4$ a partir del método de reacción de estado sólido. Las muestras exhibieron las fases ortorrómbicas $Pnma$ y $Pbnm$, y la fase trigonal $R-3c$. Al incrementar la temperatura de recocido $1000^\circ\text{C} < T < 1200^\circ\text{C}$ se observó la reducción de fases o compuestos no deseados como el Dy_2O_3 y la fase trigonal del $La_{0.7}Dy_{0.3}Mn_{1-y}Zn_yO_3$: $R-3c$.

Por análisis de DRX se evaluaron los parámetros de red de las muestras recocidas a 1000°C , 1100°C y 1200°C , encontrando que para la muestra recocida a 1000°C , en la fase $Pnma$ el incremento del contenido de Zn incrementa el parámetro b mientras reduce el parámetro a . Este comportamiento se reproduce para la muestra recocida a $T=1100^\circ\text{C}$ y parcialmente para la misma fase en la muestra recocida 1200°C . Por otra parte se observa un incremento leve en ambos parámetros con el incremento en la temperatura de recocido para la fase $Pnma$.

Adicionalmente se observó que se logró reducir las fases no deseadas incrementando la temperatura de recocido hasta 1200°C , en donde dichas fases se redujeron a valores inferiores al 1%, excepto para $y=0.4$. A esta temperatura de recocido, a concentraciones de $0.0 \leq y \leq 0.3$ A sólo se identificaron las fases ortorrómbicas $Pbnm$ y $Pnma$

Se muestra que en el caso de la fase $Pbnm$ a medida que se incrementa el Zn la distorsión se incrementa, sin embargo para $y=0.4$ el octaedro deja de estar distorsionado nuevamente. La distorsión de los octaedros del $Pbnm$ es con alargamientos en la dirección c , mientras que en general la distorsión de los octaedros en la fase $Pnma$ es con ensanchamiento en el plano ab , excepto en $y=0.3$ cuando la distorsión $Pnma$ se invierte.

A partir de medidas de M vs T , se observó para $y=0.0$ que la transición PM-AF no está presente como es de esperarse en la muestra $La_{0.7}Dy_{0.3}MnO_3$, en donde no se ha dopado con un ion divalente. Esto es explicado solamente si consideramos que existen Mn^{4+} generados por vacancias en el sitio A. Esto es reforzado con el hecho que existe una fase residual DyO_3 para esta muestra evidenciando que no todo el Dy entró a la fase deseada.

Este comportamiento FM observado corresponde a una interacción de doble intercambio en las cadenas $Mn-O-Mn$, lo que significa que el superintercambio presente en la interacción $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$ es superado por la interacción de doble intercambio $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$. Esto es explicado teniendo en cuenta que cada vacancia de Zn genera un Mn^{4+} rompiendo el superintercambio con los 6 octaedros que lo rodean.

Como función del incremento de la concentración de Zn, se observan: una disminución en la magnetización (a un valor de T) y una disminución en la temperatura de transición de curie. Esto se explica a partir de dos efectos originados en el Zn: la reducción de momentos magnéticos del Mn sustituido y la ruptura de las cadenas de octaedros magnéticos $Mn-O-Mn$, que favorecen el mecanismo de doble intercambio que predomina a lo largo de todas las mediciones.

Se demostró que la transición de fase FM-P es de segundo orden para las muestras $y=0.0$ y $y=0.1$, lo anterior se demostró a partir criterio de Banerjee en las curvas de Arrot.

Para la muestra $y=0.1$, se observó una transición PM-FM debida a la interacción de los iones de manganeso, con incremento de la magnetización, mientras a baja temperatura aparece una competencia entre el antiferromagnetismo de los iones de disprosio y el ferromagnetismo de los iones de manganeso, lo cual produce una transición F-AFM de los iones de disprosio. Pero la interacción ferromagnética predomina. Esta transición AM-FM se demostró ser de segundo orden empleando el mismo criterio de Banerjee.

La existencia de la transición AF-FM se verificó a partir de las curvas de histéresis magnética en donde por debajo de $T>17K$ se observó una reducción en la magnetización. Estas curvas de histéresis fueron realizadas para la muestra $y=0.1$.

Las muestras $y=0.0$ y $y=0.1$ mostraron respuesta magnetocalórica. Esto fue observado a partir de las curvas de histéresis de donde se obtuvieron las variaciones en la entropía magnética alrededor de las temperaturas de transición de fase.

Para la transición PM-FM se obtuvieron valores, en buen acuerdo con lo reportado en la literatura, que cuantificaron el efecto magnetocalórico para $y=0.0$ en la transición de $T=172\text{K}$ de $|\Delta S_M|/\Delta H=3.99 \text{ JT}^{-1}\text{Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ y para $y=0.1$ en la transición de $T=122\text{K}$ de $|\Delta S_M|/\Delta H=3.38 \text{ JT}^{-1}\text{Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Para la transición FM-AF se obtuvieron valores que cuantificaron el efecto magnetocalórico para $y=0.1$ en la transición $T=20\text{K}$ de $|\Delta S_M|/\Delta H=5.88 \text{ JT}^{-1}\text{Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$.

6. Perspectivas

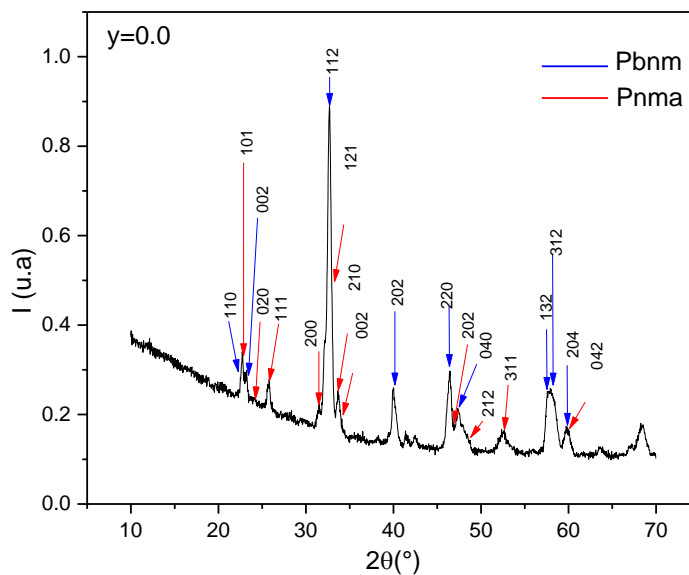
Este trabajo muestra un primer acercamiento para la caracterización estructural y magnética de las manganitas $\text{La}_{0.7}\text{Dy}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_3$, en donde además se ha evidenciado la correlación existente entre el ordenamiento estructural y la respuesta magnética. Un análisis completo de los fenómenos físicos que acompañan las fases presentes en estos materiales requiere un estudio de la respuesta eléctrica y térmica de estos compuestos, por lo tanto se sugiere como continuación de este trabajo:

1. **Estudiar otras fases magnéticas que parecen existir a bajas temperaturas** (Evaluar la magnetización de estas muestras para valores menores de temperatura $T \leq 10\text{K}$, con el fin de identificar la presencia de un comportamiento antiferromagnético en las subredes magnéticas de estas manganitas.)
2. **Obtener un valor más preciso de Capacidad de enfriamiento (RCP)** (Realizar las medidas de ciclo de histéresis para un mayor rango de campo, que permita observar la magnetización de saturación y para temperaturas $T \leq 10\text{K}$ con pasos más pequeños en cada una de las isothermas que se miden. Lo anterior permitirá evaluar de manera más precisa los valores máximos del cambio en la entropía magnética).
3. **Introducir en el análisis las fronteras de dominio** (Evaluar los valores del campo coercitivo para todas las muestras y en los mismos rangos de temperatura, con el fin de relacionarlo con el tamaño de cristalito y el anclaje en los dominios magnéticos que puedan formarse en estos materiales).
4. **Medir el peso relativo de la entropía magnética respecto a la entropía total asociada a las transiciones.** (Evaluar el efecto magnetocalórico a partir de la medición de la capacidad calorífica en función del campo magnético aplicado y de la temperatura, lo cual permite obtener valores de entropía magnética relativa al cambio de entropía total en las transiciones de fase).

7.Apéndice

Indexación planos de difracción de las manganitas recocidas a 1200°C

Muestra $y=0.0$

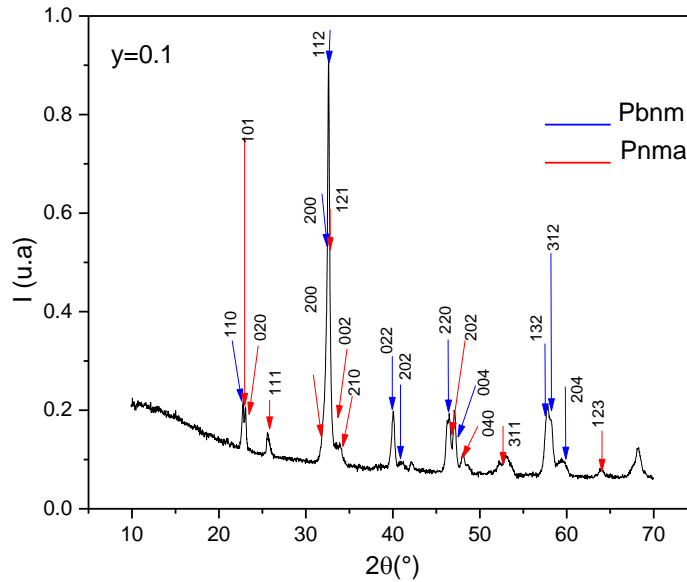


| Pbnm ($y=0.0$) | | | | | |
|------------------|---|---|---|--------|-------------------|
| | H | K | L | 2theta | Distancia-hkl (Å) |
| 1 | 1 | 1 | 0 | 22.67 | 3.91907 |
| 2 | 0 | 0 | 2 | 23.16 | 3.837286 |
| 3 | 0 | 2 | 0 | 32.103 | 2.785779 |
| 4 | 2 | 0 | 0 | 32.449 | 2.75685 |
| 5 | 1 | 1 | 2 | 32.632 | 2.741829 |
| 6 | 0 | 2 | 2 | 39.959 | 2.254349 |
| 7 | 2 | 0 | 2 | 40.246 | 2.238936 |
| 8 | 2 | 2 | 0 | 46.294 | 1.959535 |
| 9 | 0 | 0 | 4 | 47.34 | 1.918643 |
| 10 | 1 | 3 | 2 | 57.566 | 1.599777 |
| 11 | 3 | 1 | 2 | 58.003 | 1.588761 |
| 12 | 0 | 2 | 4 | 58.35 | 1.580136 |

| Pnma ($y=0.0$) | | | | | |
|------------------|---|---|---|--------|-------------------|
| No. | H | K | L | 2theta | Distancia-hkl (Å) |
| 1 | 1 | 0 | 1 | 22.885 | 3.882837 |
| 2 | 0 | 2 | 0 | 23.319 | 3.811533 |
| 3 | 1 | 1 | 1 | 25.727 | 3.459873 |
| 4 | 2 | 0 | 0 | 31.384 | 2.84795 |
| 5 | 1 | 2 | 1 | 32.901 | 2.72002 |
| 6 | 2 | 1 | 0 | 33.564 | 2.667847 |
| 7 | 0 | 0 | 2 | 33.75 | 2.653512 |
| 8 | 2 | 0 | 2 | 46.752 | 1.941418 |
| 9 | 0 | 4 | 0 | 47.68 | 1.905766 |
| 10 | 2 | 1 | 2 | 48.338 | 1.881364 |
| 11 | 3 | 1 | 1 | 52.536 | 1.740456 |
| 12 | 1 | 2 | 3 | 59.832 | 1.54449 |

| | | | | | | | | | | | |
|----|---|---|---|--------|----------|----|---|---|---|--------|----------|
| 13 | 2 | 0 | 4 | 58.567 | 1.5748 | 13 | 3 | 3 | 1 | 63.584 | 1.462093 |
| 14 | 2 | 2 | 4 | 68.371 | 1.370914 | | | | | | |

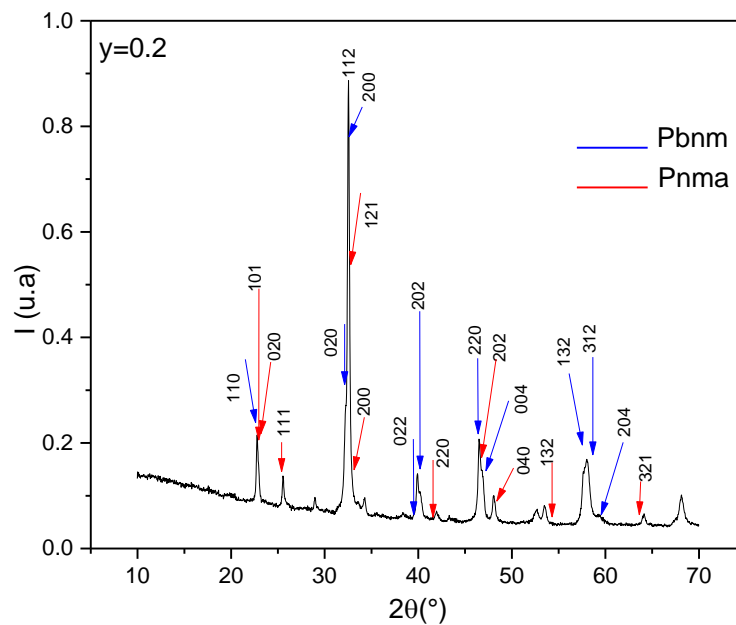
Muestra y=0.1



| Pbnm (y=0.1) | | | | | | |
|--------------|---|---|---|--------|-------------------|--|
| No. | H | K | L | 2theta | Distancia-hkl (Å) | |
| 1 | 1 | 1 | 0 | 22.688 | 3.916025 | |
| 2 | 0 | 0 | 2 | 23.047 | 3.855861 | |
| 3 | 0 | 2 | 0 | 32.19 | 2.778472 | |
| 4 | 2 | 0 | 0 | 32.415 | 2.759719 | |
| 5 | 1 | 1 | 2 | 32.563 | 2.74753 | |
| 6 | 0 | 2 | 2 | 39.962 | 2.254201 | |
| 7 | 2 | 0 | 2 | 40.149 | 2.244152 | |
| 8 | 2 | 2 | 0 | 46.332 | 1.958012 | |
| 9 | 0 | 0 | 4 | 47.099 | 1.92793 | |
| 10 | 1 | 3 | 2 | 57.631 | 1.59813 | |
| 11 | 3 | 1 | 2 | 57.915 | 1.590968 | |
| 12 | 0 | 2 | 4 | 58.195 | 1.583962 | |
| 13 | 2 | 0 | 4 | 58.337 | 1.580463 | |
| 14 | 2 | 2 | 4 | 68.209 | 1.373765 | |

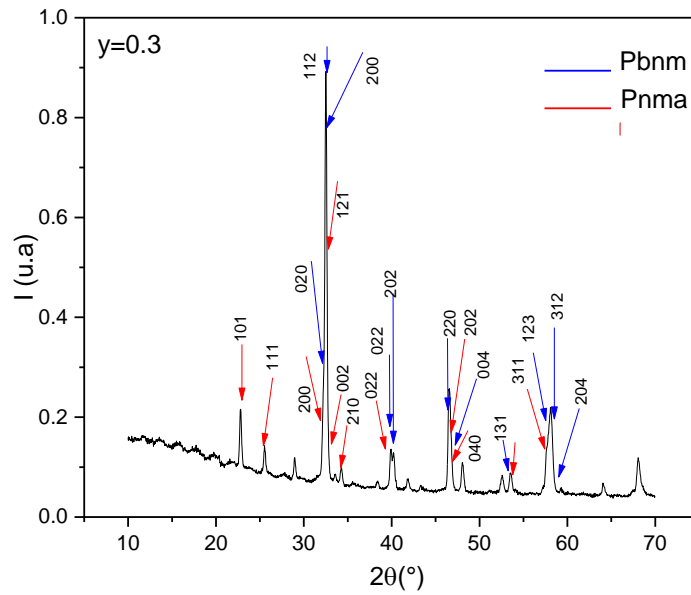
| Pnma (y=0.1) | | | | | | |
|--------------|---|---|---|--------|-------------------|--|
| No. | H | K | L | 2theta | Distancia-hkl (Å) | |
| 1 | 1 | 0 | 1 | 22.966 | 3.869239 | |
| 2 | 0 | 2 | 0 | 23.001 | 3.863485 | |
| 3 | 1 | 1 | 1 | 25.729 | 3.459722 | |
| 4 | 2 | 0 | 0 | 31.866 | 2.806 | |
| 5 | 1 | 2 | 1 | 32.729 | 2.733929 | |
| 6 | 0 | 0 | 2 | 33.524 | 2.670926 | |
| 7 | 2 | 1 | 0 | 33.962 | 2.637477 | |
| 8 | 0 | 2 | 2 | 41.048 | 2.197024 | |
| 9 | 2 | 0 | 2 | 46.926 | 1.93462 | |
| 10 | 0 | 4 | 0 | 47 | 1.931743 | |
| 11 | 3 | 1 | 1 | 53.171 | 1.721181 | |
| 12 | 1 | 2 | 3 | 59.433 | 1.553904 | |
| 13 | 3 | 3 | 1 | 63.868 | 1.456256 | |

Muestra y=0.2



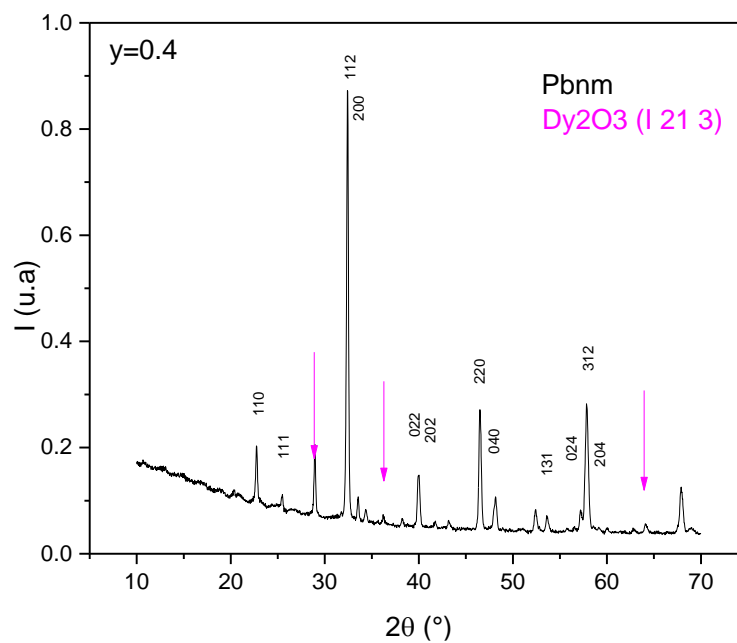
| Pbnm (y=0.2) | | | | | |
|--------------|---|---|---|------------|-------------------|
| No. | H | K | L | 2theta/TOF | Distancia-hkl (Å) |
| 1 | 1 | 1 | 0 | 22.738 | 3.907605 |
| 2 | 0 | 2 | 0 | 32.208 | 2.776954 |
| 3 | 1 | 1 | 2 | 32.49 | 2.753532 |
| 4 | 2 | 0 | 0 | 32.539 | 2.749439 |
| 5 | 0 | 2 | 2 | 39.886 | 2.258317 |
| 6 | 2 | 0 | 2 | 40.162 | 2.243443 |
| 7 | 2 | 2 | 0 | 46.438 | 1.953802 |
| 8 | 0 | 0 | 4 | 46.779 | 1.94035 |
| 9 | 1 | 3 | 1 | 53.5 | 1.711354 |
| 10 | 1 | 3 | 2 | 57.607 | 1.598729 |
| 11 | 0 | 2 | 4 | 57.932 | 1.590543 |
| 12 | 3 | 1 | 2 | 58.026 | 1.588176 |
| 13 | 2 | 0 | 4 | 58.141 | 1.585321 |
| 14 | 2 | 2 | 4 | 68.04 | 1.376766 |

| Pnma (y=0.2) | | | | | |
|--------------|---|---|---|--------|-------------------|
| No. | H | K | L | 2theta | Distancia-hkl (Å) |
| 1 | 1 | 0 | 1 | 22.792 | 3.89844 |
| 2 | 0 | 2 | 0 | 22.983 | 3.8665 |
| 3 | 1 | 1 | 1 | 25.568 | 3.481101 |
| 4 | 0 | 0 | 2 | 32.075 | 2.788146 |
| 5 | 1 | 2 | 1 | 32.59 | 2.745251 |
| 6 | 2 | 0 | 0 | 32.825 | 2.726127 |
| 7 | 0 | 2 | 2 | 39.828 | 2.261493 |
| 8 | 2 | 2 | 0 | 40.452 | 2.228018 |
| 9 | 2 | 0 | 2 | 46.554 | 1.94922 |
| 10 | 0 | 4 | 0 | 46.961 | 1.93325 |
| 11 | 1 | 2 | 3 | 57.504 | 1.601353 |
| 12 | 3 | 2 | 1 | 58.453 | 1.577585 |
| 13 | 2 | 4 | 2 | 68.274 | 1.372626 |

Muestra $y=0.3$ 

| Pbnm ($y=0.3$) | | | | | |
|------------------|---|---|---|--------|-------------------|
| No. | H | K | L | 2theta | Distancia-hkl (Å) |
| 1 | 1 | 1 | 0 | 22.757 | 3.904382 |
| 2 | 0 | 2 | 0 | 32.234 | 2.774826 |
| 3 | 1 | 1 | 2 | 32.464 | 2.755671 |
| 4 | 2 | 0 | 0 | 32.569 | 2.747014 |
| 5 | 0 | 2 | 2 | 39.874 | 2.258972 |
| 6 | 2 | 0 | 2 | 40.154 | 2.24389 |
| 7 | 2 | 2 | 0 | 46.479 | 1.952191 |
| 8 | 0 | 0 | 4 | 46.662 | 1.944937 |
| 9 | 1 | 3 | 1 | 53.536 | 1.710282 |
| 10 | 1 | 3 | 2 | 57.623 | 1.598335 |
| 11 | 0 | 2 | 4 | 57.847 | 1.592664 |
| 12 | 3 | 1 | 2 | 58.047 | 1.58765 |
| 13 | 2 | 0 | 4 | 58.059 | 1.587352 |
| 14 | 2 | 2 | 4 | 67.98 | 1.377836 |

| Pnma ($y=0.3$) | | | | | |
|------------------|---|---|---|--------|-------------------|
| No. | H | K | L | 2theta | Distancia-hkl (Å) |
| 1 | 1 | 0 | 1 | 22.76 | 3.903738 |
| 2 | 1 | 1 | 1 | 25.524 | 3.487025 |
| 3 | 2 | 0 | 0 | 32.116 | 2.784703 |
| 4 | 1 | 2 | 1 | 32.516 | 2.751324 |
| 5 | 0 | 0 | 2 | 32.696 | 2.736644 |
| 6 | 2 | 1 | 0 | 34.183 | 2.620918 |
| 7 | 0 | 2 | 2 | 40.301 | 2.236017 |
| 8 | 2 | 0 | 2 | 46.487 | 1.951869 |
| 9 | 0 | 4 | 0 | 46.81 | 1.939154 |
| 10 | 3 | 1 | 1 | 53.391 | 1.714598 |
| 11 | 1 | 2 | 3 | 58.242 | 1.582812 |
| 12 | 0 | 4 | 2 | 58.266 | 1.582207 |
| 13 | 2 | 4 | 2 | 68.102 | 1.375662 |

Muestra $y=0.4$ 

| Pbnm ($y=0.4$) | | | | | |
|------------------|---|---|---|--------|-------------------|
| No. | H | K | L | 2theta | Distancia-hkl (Å) |
| 1 | 1 | 1 | 0 | 22.731 | 3.908696 |
| 2 | 1 | 1 | 1 | 25.467 | 3.494589 |
| 3 | 0 | 2 | 0 | 32.29 | 2.770124 |
| 4 | 1 | 1 | 2 | 32.399 | 2.760993 |
| 5 | 2 | 0 | 0 | 32.44 | 2.757649 |
| 6 | 0 | 2 | 2 | 39.882 | 2.258518 |
| 7 | 2 | 0 | 2 | 40.008 | 2.251741 |
| 8 | 2 | 2 | 0 | 46.424 | 1.954348 |
| 9 | 0 | 0 | 4 | 46.526 | 1.950292 |
| 10 | 1 | 3 | 2 | 57.653 | 1.597569 |
| 11 | 0 | 2 | 4 | 57.766 | 1.594705 |
| 12 | 3 | 1 | 2 | 57.843 | 1.592772 |
| 13 | 2 | 0 | 4 | 57.861 | 1.592314 |
| 14 | 2 | 2 | 4 | 67.831 | 1.380496 |

Anexo: Artículo y ponencias

Como resultado del trabajo realizado en el desarrollo de esta tesis se publicó un artículo en una revista internacional y dos ponencias en un evento nacional y en uno internacional.

12th Symposium of Magnetic Measurements and Modeling SMMM'2016, Częstochowa–Siewierz, Poland, October 17–19, 2016

Effects of Doping on the Structural Distortion of $\text{La}_{0.7}\text{Dy}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$

J.F. LÓPEZ^{a,*}, M. RÍOS^{a,b} AND G.A. MENDOZA^a

^aMagnetic Materials and Nanostructures Group, Faculty of Science, Universidad Nacional de Colombia, Carrera 45
No 26-85, Bogotá, Colombia

^bDepartment of Basic Science, ECCI University, Bogotá, Colombia

Structural properties were studied in the orthorhombic perovskite $\text{La}_{0.7}\text{Dy}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$, synthesized in the range $0 \leq x \leq 0.4$. X-ray diffraction data, refined by the Rietveld analysis, shows for $x < 0.1$ the presence of stretched octahedra on the Mn–O plane, and, for $x > 0.1$, the existence of elongated octahedra along the c axis. Increased Zn doping causes a direct structural effect: one Zn atom distorts four neighboring MnO_6 octahedra on the Mn–O plane. It was observed that the unit cell volume containing Dy decreases as x increases, whereas the unit cell volume containing La increases as x decreases.

DOI: 10.12693/APhysPolA.131.1254

PACS/topics: 75.47.Lx, 61.50.–f

I. Introduction

The MnO_6 octahedron, a basic unit in perovskite manganites, which is a fermion system with a degenerate partially occupied highest molecular orbitals, spontaneously deforms in such a way that the degeneracy is lifted. This phenomenon, known as the Jahn–Teller (JT) effect [1], is a structural phase transition driven by the coupling between the orbital state and the vibronic configuration of the crystal lattice. The JT coupling to the lattice manifests itself in changes of Mn–O_{*i*} bond lengths L_i and Mn–O_{*i*}–Mn angles θ_i , as well as in orbital order [2, 3]. The JT split states appear as a mixing of the degenerate states, which depend parametrically on the JT distortions, i.e., distorted rotated and tilting octahedra that bind to other octahedra with a specific Mn–O–Mn bond angle. Recently, reports indicate that JT-induced orbital polarization effect can lead to orbital ordering in manganese oxides [4]. This novel problem, which relates the orbital texture to the JT effect, requires complete detailed knowledge of the distortion present on these kinds of materials. In this study, $\text{La}_{0.7}\text{Dy}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ was synthesized to study the effect of doping on the structural distortion.

2. Experimental

The $\text{La}_{0.7}\text{Dy}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ polycrystalline samples in the doping range $0 < x < 0.4$ were prepared by solid-state reaction method. In this process, stoichiometric amounts of the precursor reagent La_2O_3 , Dy_2O_3 , Mn_2O_3 ZnO_2+OH were homogenized and calcined at 1000 °C for 24 h. X-ray powder diffraction patterns were taken at

room temperature, using a Philips PW1710 diffractometer with copper target through 2θ step size of 0.02° with a counting time of 60 s for each step. The Rietveld refinements were performed using the FullProf software [5] and using pattern files data base COD [6].

3. Results and discussion

The observed and calculated diffraction profile obtained from the Rietveld analysis for these samples with $x = 0.2$ is shown in Fig. 1(top). All the peaks observed were indexed in three phases: two orthorhombic phases ($Pbnm$ and $Pnma$) and one trigonal phase ($R-3C$). The trigonal phase disappeared by calcination at 1100 °C for 24 h. Bond angles and bond lengths were calculated from the 3D diagrams (Fig. 1(left)). We calculated the samples' structural parameters considering the LaMnO_3 as orthorhombic. The results are listed in Table I.

TABLE I

Structural parameters of $\text{La}_{0.7}\text{Dy}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$. n_1 — fraction of orthorhombic phase $Pbnm$: $\text{LaMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$, n_2 — fraction of orthorhombic phase $Pnma$: $\text{DyMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$

| $x =$ | 0 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 |
|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| θ_1 [°] | 157.98 | 165.21 | 156.69 | 156.72 | 152.45 |
| θ_2 [°] | 157.39 | 150.73 | 147.66 | 145.57 | 146.25 |
| L_1 [Å] | 1.9922 | 1.9758 | 1.9870 | 1.9857 | 2.0070 |
| L_2 [Å] | 1.9439 | 1.9793 | 2.0114 | 2.0240 | 2.0193 |
| n_1 | 0.21 | 0.51 | 0.50 | 0.50 | 0.48 |
| n_2 | 0.25 | 0.25 | 0.23 | 0.24 | 0.22 |

Figure 2 shows $L_2 > L_1$ for $x < 0.1$, which implies stretched octahedra, while $L_1 > L_2$ for $x > 0.1$ corresponds to elongated octahedra along the c axis. At $x = 0.1$, $L_1 \approx L_2$ implies that the octahedra are non-distorted.

*corresponding author; e-mail:

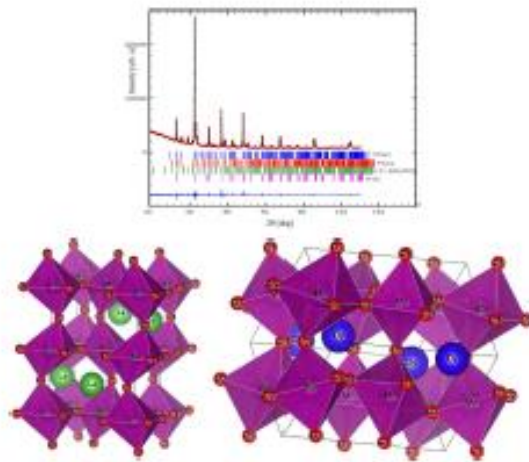


Fig. 1. (top) XRD Rietveld refinement results for $La_{0.7}Dy_{0.3}Mn_{0.8}Zn_{0.2}O_3$ sample. (left) $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$ orthorhombic structures and (right) $DyMn_{1-x}Zn_xO_3$ orthorhombic structures.

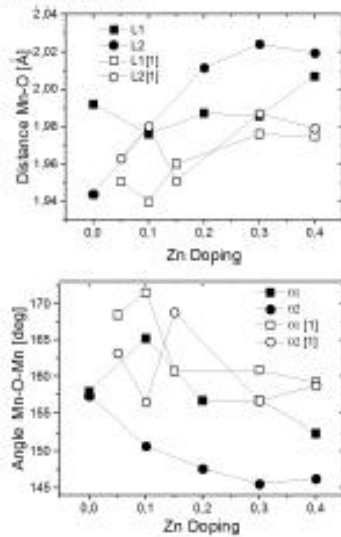


Fig. 2. Structure parameters of $La_{0.7}Dy_{0.3}Mn_{1-x}Zn_xO_3$ (top) L_1 (filled squares), L_2 (filled circles) compared to bond distances reported (open symbols) [9]. (bottom) Tilting θ_1 (■) and tilting θ_2 (●) compared to angles reported for $La_{0.7}Mn_{1-x}Zn_xO_3$ (open symbols) [9].

TABLE II

Volume of the unit cell.

| XMn _{1-x} Zn _x O ₃ concentration | V [Å ³], XMn _{1-x} Zn _x O ₃ | | |
|--|--|-----------|-----------|
| | La [9] | La (Pbnm) | Dy (Pnma) |
| x = 0.1 | 233.8 | 235.4 | 226.1 |
| x = 0.2 | 235.2 | 235.9 | 224.2 |
| x = 0.4 | 236.6 | 236.21 | 223.1 |

Note, from Table II, that the unit cell volume of the $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$ (*Pbnm*) phase increases as x increases, agreeing with reports by other authors [7, 8, 10]. This change in the cell volume is expected because the Zn radius is greater than the Mn radius.

On the contrary, the unit cell volume in the $DyMn_{1-x}Zn_xO_3$ (*Pnma*) orthorhombic phase decreases even though x increases. Given that the atomic radius of Dy is smaller than that of La, we suggest that the Dy allows the enlarged octahedra (by the Zn inclusion) to tilt into the cell, reducing the net volume of the cell.

4. Conclusions

$La_{0.7}Dy_{0.3}Mn_{1-x}Zn_xO_3$ was synthesized in the range $0 < x < 0.4$. Change in bond length and bond angles, depending on x , can be attributed to a distortion of four neighboring octahedra on the Mn-O plane by one Zn^{2+} .

The relationship between L_2 and L_1 shows two regions: the first for $x < 0.1$, where stretched octahedra are present; the second for $x > 0.1$, where elongated octahedra along the c axis are present. For $x = 0.1$, the octahedra are non-distorted.

The presence of Dy allows increasing the octahedra tilting, reducing the cell volume.

Acknowledgments

This work was carried out within research project No. 35419 funded by the Faculty of Science at Universidad Nacional de Colombia.

References

- [1] I.B. Bersuker, *The Jahn-Teller Effect*, Cambridge University Press, Cambridge 2006.
- [2] B.B. Van Aken, O.D. Jurchescu, A. Meetsma, Y. Tomioka, Y. Tokura, T.T.M. Palstra, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 066403 (2003).
- [3] X. Qiu, Th. Proffen, J.F. Mitchell, S.J.L. Billinge, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 177203 (2005).
- [4] E. Paravini, E. Koch, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 086402 (2010).
- [5] J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B* **192**, 55 (1993).
- [6] *Cristallography open Database* [online].
- [7] Sujun Xua, Wei Tong, Jiyu Fana, Jie Gao, Chaozheng Zha, Yuheng Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.* **288**, 92 (2005).
- [8] Fei Gong, Wei Tong, Shun Tan, Yuheng Zhang, *Phys. Rev. B* **68**, 174410 (2003).
- [9] Song Yue, Yuheng Zhang Shun Tan, *Phys. Lett. A* **319**, 530 (2003).
- [10] I. Álvarez-Serrano, C. Pico, M.L. Veiga, *Solid State Sci.* **6**, 1321 (2004).



SCIF
Sociedad Colombiana de Ingeniería Física



UNIVERSIDAD
EAFIT®
Abierta al mundo



V Congreso
nacional de
**Ingeniería
FÍSICA**

26 al 30 de
septiembre
Universidad EAFIT
Medellin - Colombia

MEMORIAS

Medellín, Colombia 2016

<http://www.ingenieriafisica.co>
<http://www.scif.org.co>

Efecto del dopaje de Zinc y disprosio en las propiedades estructurales y magnéticas de $La_{1-x}Dy_xMn_{1-y}Zn_yO_3$

Effect of Zn/Dy-doping on structural and magnetic properties of $La_{1-x}Dy_xMn_{1-y}Zn_yO_3$

M. Ríos N^{1,2}, J.F. López T¹, A. Mendoza¹

¹ Grupo de Materiales Magnéticos y Nanoestructuras, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá.

² Grupo de Simulación, Análisis y Modelado en Ciencias Básicas, Departamento de Ciencias Básicas, Universidad ECCI.

E-mail: mrriosn@unal.edu.co, mrriosn@ecci.edu.co

Resumen. Se estudió el efecto de la inclusión de los iones no magnéticos en las propiedades magnéticas de perovskitas tipo manganitas. Fueron evaluadas las propiedades estructurales y magnéticas de dos series nuevas de manganitas, de composición $La_{1-x}Dy_xMn_{0,8}Zn_{0,2}O_3$ con $[0 < x < 0,4]$ y $La_{0,7}Dy_{0,3}Mn_{1-y}Zn_yO_3$ con $[0 < y < 0,4]$, fabricadas por el método de reacción de estado sólido. La caracterización estructural fue realizada a partir de difracción de rayos x utilizando el refinamiento Rietveld, encontrando un ordenamiento ortorrómbico tipo Pbnm (manganitas de lantano) y Pnma (manganitas de disprosio) y la existencia adicional de una fase tetragonal (R -3c) para bajas sustituciones de Zinc ($0,1 < y$), lo cual fue comparado con otros autores que reportan comportamientos similares asociados a la presencia de zinc en otros compuestos. Las curvas de magnetización vs temperatura evidencian una disminución en la temperatura de Curie de los compuesto con el incremento en el dopaje de zinc. Esto puede obedecer a la disminución en el mecanismo de doble intercambio.

Palabras claves: manganitas, doble intercambio, propiedades magnéticas.

Abstract. The effect of the inclusion of non-magnetic ions in the magnetic properties of perovskite manganite type was studied. Two novel series of composition $La_{1-x}Dy_xMn_{0,8}Zn_{0,2}O_3$ with $[0 < x < 0,4]$ and $La_{0,7}Dy_{0,3}Mn_{1-y}Zn_yO_3$ with $[0 < y < 0,4]$ were synthesized by reaction solid state method. The characterization was carried out from x-ray diffraction using Rietveld refinement. It was finding three structural phases: an orthorhombic system type Pbnm (lanthanum manganite), Pnma (dysprosium manganite) and a tetragonal phase (R -3c) for low zinc substitutions ($0,1 < y$). This last agree with other authors who report similar behavior associated to the presence of zinc in other compounds. The magnetization vs temperature curves indicate a Curie temperature decreasing by Zn doping increasing. It could be explain by double exchange mechanism.

Keywords: manganites, Double Exchange, magnetic properties.

**Polish Society of Theoretical and Applied Electrical Engineering
Częstochowa Branch**

**XII SYMPOSIUM
OF MAGNETIC MEASUREMENTS & MODELING**



Częstochowa – Siewierz, 17th – 19th October 2016

*in memory of
Professor Kazimierz Zakrzewski (1938 – 2016)*

ABSTRACTS

Under the auspices of

Polish Academy of Science
Committee of Electrical Engineering



Professor Krzysztof Kluszczyński
President of Polish Society of Theoretical and Applied
Electrical Engineering (PTETiS)



Organized in the jubilee year of

55th anniversary of
Polish Society of Theoretical and Applied
Electrical Engineering

15th anniversary of
Polish Society of Theoretical and Applied Electrical
Engineering, Częstochowa Branch

50th anniversary of
Faculty of Electrical Engineering
Częstochowa University of Technology

EFFECTS OF DOPING ON THE STRUCTURAL DISTORTION OF $La_{0.7}Dy_{0.3}Mn_{1-x}Zn_xO_3$

J.F. López¹, M. Rios^{1,2} and G.A. Mendoza¹

¹ Magnetic materials and nanostructures Group, Faculty of science, National University of Colombia

² Basic Science Department, ECCI University, Bogotá, Colombia

Abstract. MnO_6 octahedra are the basic units in perovskite manganese oxides. This paper presents results on structural distortions by Zn substitution in $La_{0.7}Dy_{0.3}Mn_{1-x}Zn_xO_3$ ($0 < x < 0.4$). The polycrystalline samples were produced by the solid state reaction method. The octahedral distortion was analyzed by the Rietveld refinement method to fit the XRD data. As the cell distortion parameters were obtained, the Mn-O bond length on the Mn-O plane and along the c -axis. Also the Mn-O-Mn angle was obtained along the c -axis and on the plane. In these samples three simultaneous phases were observed: two orthorhombic Pbnm and Pnma phases as well as a trigonal phase R-3C. The presence of each phase into the samples depend on the doping.

I. INTRODUCTION

Structural distortions such as octahedral rotation, tilting or deformation have been attributed to the strong hybridization between 3d orbitals and the O_{2p} orbitals [1]. D. Fuchs *et al* correlated the structural distortions to magnetic and electronic properties of perovskite cobaltates. Ten years ago, S. Tan *et al* [2] showed that Zn doping on B sites in an ABO_3 compound indicate paramagnetic-ferromagnetic transitions without an insulator-metal transition. Furthermore, they discussed the origin of the insulating behavior in ferromagnetic (FM) state as consequence of two types of MnO_6 octahedra in the same system. In order to correlate the strong hybridization model with the type of octahedra it requires measurements of local distortions at the Mn site (EPR), and global distortions like Mn-O-Mn bonds angle and Mn-O bond lengths by XRD analysis.

II. RESULTS

The $La_{0.7}Dy_{0.3}Mn_{1-x}Zn_xO_3$ polycrystalline samples in the doping range $0 < x < 0,4$ were prepared by solid state reaction method. In this process, stoichiometric amounts of the precursor reagent La_2O_3 , Dy_2O_3 , Mn_2O_3 ZnO_2+OH were homogenized and calcined at 1.237 K for 24 hours. X-ray powder diffraction patterns were taken at room temperature using a Philips PW1710 diffractometer with copper target. The Rietveld refinements were performed using the FullProf software [3]. The observed and calculated diffraction profile obtained from the Rietveld analysis for the samples with $x = 0.2$ is shown in the figure 1.a. All the observed peaks were indexed in three phases: two orthorhombic phases (Pbnm and Pnma) and one trigonal phase (R-3C).

Some results obtained by Rietveld refinement are listed in table 1. For Zn doping, there occurs the transition from Trigonal R-3C phase to orthorhombic Pbnm phase. The above-mentioned transition was observed by measuring the fraction of the phases in the samples, i.e. the fraction of the Orthorhombic Phase Pbnm increases by doping increasing while the other phases decrease by doping.

The octahedrons contorted by the Zn doping were characterized by the Mn-O_{1,2}-Mn angles. Table 1 shows an angle reduction, which means a greater contortion of the octahedrons.

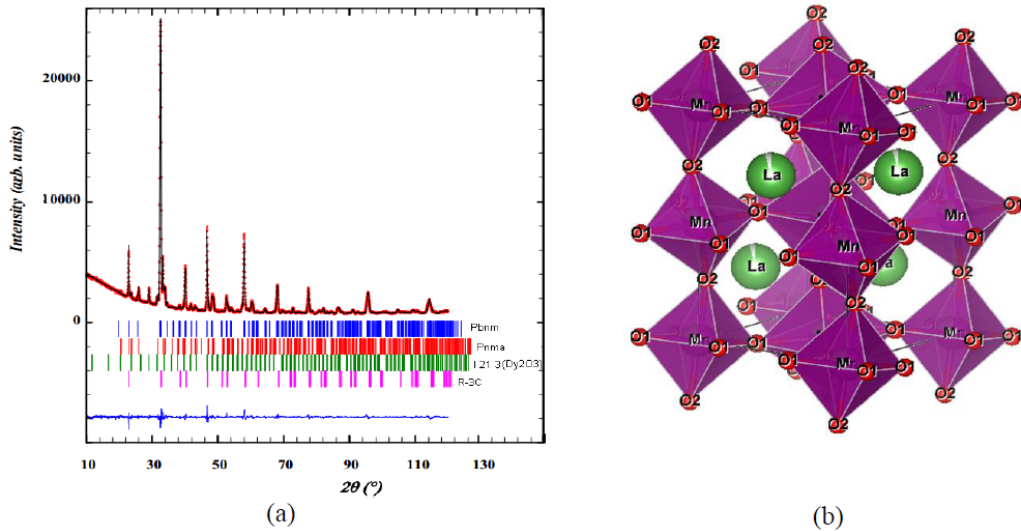


Fig.1. (a) XDR Rietveld refinement results for sample $\text{La}_{0.7}\text{Dy}_{0.3}\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_3$. The bars down the pattern correspond to picks for Pbnm, Pnma, and R-3C. The line on the bottom, corresponds to the difference between measured and calculated pattern. (b) The structure of $\text{La}_{0.7}\text{Dy}_{0.3}\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_3$. The Mn ions are in the octahedral coordination. The O_1 atoms are in Mn planes while the O_2 atoms are along the c -axes.

The distortion of the octahedra is discussed from the ratio $\text{O}_1\text{-Mn} / \text{O}_2\text{-Mn}$. In non-distorted octahedra we expect the ratio to be 1. The distortion it is used to evaluated the Jean –Teller interaction.

Table 1. The Mn- $\text{O}_{1,2}$ -Mn angles and Mn-O bond length in $\text{La}_{0.7}\text{Dy}_{0.3}\text{Mn}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{O}_3$

| Zn doping | $x = 0$ | $x = 0.1$ | $x = 0.2$ | $x = 0.3$ | $x = 0.4$ |
|-------------------------------------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Mn- O_1 -Mn angle (degree) | 159.81 | 159.35 | 156.62 | 156.64 | 153.89 |
| Mn- O_2 -Mn angle (degree) | 155.12 | 151.36 | 148.52 | 146.52 | 147.03 |
| O_1 -Mn length (Å) | 2.1820 | 2.1301 | 2.0529 | 2.1492 | 2.1687 |
| O_2 -Mn length (Å) | 1.9526 | 1.9693 | 2.0263 | 2.0422 | 2.0391 |
| Fraction of Trigonal Phase R-3C | 0.4208 | 0.1436 | 0.2168 | 0.2219 | 0.2603 |
| Fraction of Orthorhombic Phase Pbnm | 0.2928 | 0.5618 | 0.5111 | 0.4998 | 0.4781 |
| Fraction of Orthorhombic Phase Pnma | 0.2341 | 0.251 | 0.2272 | 0.243 | 0.1969 |

REFERENCES

- [1] Fuchs D., Merz M., Nagel P., Schneider R., Schuppler S., and von Löhneysen H., Double Exchange via t_{2g} Orbitals and the Jahn-Teller Effect in Ferromagnetic $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ Probed by Epitaxial Strain, *Physical Review Letters*, 111(2013) 157203-1
- [2] Shun Tan, Song Yue, Yuheng Zhang, Jahn, Teller distortion induced by Mg/Zn substitution on Mn sites in the perovskite manganites, *Physics Letters A*, 319(2003) 530-538
- [3] Rodríguez-Carvajal J., Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction + FullProf, *Physica B*, 192 (1993)55
- [4] Rodríguez-Carvajal J., Recent developments of the program FULLPROF, Commission on powder diffraction (IUCr), *Newsletter*, (2001)

Bibliografía

- [1] M. Johnsson y P. Lemmens, "Crystallography and Chemistry of Perovskites", Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials, John Wiley & Sons, pp. 1-9, 2007.
- [2] G. H. Jonker y J. H. Van Santen, "Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure", *Physica*, **16**, 3, pp 337- 349, 1950.
- [3] S. Hébert, C. Martin, A. Maignan, R. Retoux, M. Hervieu, N. Nguyen, and B. Raveau, "Induced ferromagnetism in LaMnO3 by Mn-site substitution: The major role of Mn mixed valency", *Physical Review B*, **65**, pp 104420 (1-7), 2002.
- [4] E. Brück, O. Tegus, D.T. Cam Thanh, Nguyen T. Trung, K.H.J. Buschow "A review on Mn based materials for magnetic refrigeration: Structure and properties" *International Journal of Refrigeration*, **31**, pp. 763-770, 2008.
- [5] P. Álvarez Alonso, "Magnetocaloric and Magnetovolume effects in Fe-based alloys", Tesis doctoral, Universidad de Oviedo, 2011.
- [6] V. Franco, J. S. Blázquez, B. Ingale y A. Conde, "The Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration Near Room Temperature: Materials and Models" *Annual Review of Materials Research*, **42**, pp. 305-342, 2012.
- [7] R. Caballero Flores, "Efecto magnetocalórico en materiales con transiciones de fase de Segundo orden: Optimización de la capacidad de refrigeración", Tesis doctoral, Departamento de Física de la materia condensada. Universidad de Sevilla, pp 10. 2011.

-
- [8] A. Planes, L. Mañosa y M. Acet, "Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler Alloys", *Journal of Physics: Condensed Matter*, **21**, 23, pp. 233201, 2009.
- [9] L. Jian, "Optimizing and fabricating magnetocaloric materials", *Chinese Physical Society*, **23**, 4, pp. 047503-8, 2014.
- [10] K. A. Gschneidner Jr, V. K. Pecharsky and A. O. Tsokol, "Recent developments in magnetocaloric materials", *Reports on progress in Physics*, **68**, pp. 1479- 1539, 2005.
- [11] S. Xu, W. Tong, J. Fan, J. Gao, C. Zha, Y. Zhang, "Influence of doped Dy on magnetic and electronic properties in $\text{La}_{0.67-x}\text{Dy}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ ", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **288**, pp. 92-105, 2005.
- [12] I. Álvarez-Serrano, C. Pico, M.L. Veiga, "Structural characterization, electric and magnetic behaviour of Zn-doped manganites", *Solid State Sciences*, **6**, 12, pp. 1321–1326, 2004.
- [13] S. Tan, S. Yue, Y. Zhang, "Jahn-Teller distortion induced by Mg/Zn substitution on Mn sites in the perovskites manganites", *Physics letters A*, **319**, pp. 530-538, 2003.
- [14] T. Samanta, I. Dubenko, A. Quetz, S. Stadler, N. Ali, "Large magnetocaloric effects over a wide temperature range in $\text{McCo}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ge}$ ", *Journal of applied physics*, **113**, 17A922, pp 1-4, 2013.
- [15] Manh-Huong Phan, Seong-Cho Yu, "Review of the magnetocaloric effect in manganite materials", *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, **308**, pp. 325 – 340, 2007.
- [16] "The Solar Spark" [online] <http://www.thesolarspark.co.uk/the-science/solar-power/thin-film/perovskite-solar-cells/> [ultimo acceso marzo de 2018].

-
- [17] J. A. Cuervo Farfán, “Propiedades Estructurales y Espectroscopía de Impedancia del Estanato tipo perovskita (Ba,Sr)SnO₃”, Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia, 2011.
- [18] N.F. Atta, A. Galal, E. H. El-Ads, “Perovskite Materials Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications” *ExLi4EvA*, p. 111. 2016
- [19] S. Jeppesen, “Magnetocaloric Materials (PhD. Thesis)”, University of Copenhagen & Fuel Cells and Solid State Chemistry Division – The Technical University of Denmark, 2008.
- [20] J. M. D. Coey, M. Viret y S. Von Molnár, “Mixed-valence manganites”, *Advances in Physics*, 2, **48**, p. 170. 1999.
- [21] Y. Romaguera Barcelay, “Propiedades estructurales, dinámicas y magnéticas de láminas delgadas de manganitas producidas por el método sol gel”, Universidad de Porto, 2012.
- [22] A. Martínez Téllez, “La Mecánica Cuántica,” 11 agosto 2009. [Online] <http://la-mecanica-cuantica.blogspot.com.co/> [Último acceso: julio 2016].
- [23] Silvana Raquel Guitarra Bastidas “Propiedades Eléctricas y Magnéticas del Sistema de Baja Dimensionalidad CaV₂O₄ Dopado con Itrio” Tesis Maestría. Universidad San Francisco de Quito, 2011.
- [24] S. Blundell, “Chapter 3: Environments” *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press, 2001.
- [25] Yu. G. Chukalkin y A. E. Teplykh, “Structure and Magnetism of the Manganite LaMnO₃ with defects”, *Physics of the Solid State*, **48**, 12, p. 2310–2316, 2006.
- [26] T. Dietl, “exchange interactions: super-exchange, double exchange, Rkky; magnetic orders”, *The Annals of the West University of Timisoara, Physics Series*, **53**, pp 24-29, 2009.

-
- [27] P.W. Anderson., "Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction," *Physical Review*, **79**, 2 pp. 350- 356, 1950.
- [28] V. Markovich, A. Wisniewski y H. Szymczak, "Magnetic properties of perovskite manganites and their modifications", *Handbook of Magnetic Materials*, Elsevier, pp. 1-20, 2014.
- [29] S. Blundell, "Chapter 4: Interactions", *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press, 2001.
- [30] C. Zener., "Interaction between the d-shells in the transition metals" *Physical Review*, **81**, pp. 403-405, 1951.
- [31] A. M. Tishin y Y. I. Spichkin, "Chapter 2: Physics and models of magnetocaloric effect", *The magnetocaloric effect and its applications*, IOP publishing, pp. 4 -20, 2003.
- [32] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr, "Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200, pp 44-56, 1999.
- [33] J. Romero Gómez, "Estudio de la generación de temperaturas subambientales en un proceso termodinámico basado en el efecto magnetocalórico mediante prototipado y análisis termomagnético", tesis doctoral, Universidad de Coruña, 2013.
- [34] S. Blundell, "Chapter 2: Isolated magnetic Moments" *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press, 2001.
- [35] J. Romero Gómez, R. Ferreiro Garcia, A. De Miguel Catoira, M. Romero Gómez, "Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **17**, pp. 74 -82, 2013.
- [36] A. R. Dinesen , S. Linderoth y S. Morup, "Direct and indirect measurement of the magnetocaloric effect in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.33$)", *Journal of Physics: Condensed Matter*, **17**, pp. 6257 - 6269, 2005.

-
- [37] V. K. Pecharsky y K. A. J. Gschneider, "Some common misconceptions concerning magnetic refrigerant materials", *Journal of Applied Physics*, **90**, 9, pp. 4614- 4622, 2001.
- [38] S. Hcini, M. Boudard, S. Zemni, M. Oumezzine, "Effect of Fe-doping on structural, magnetic and magnetocaloric properties of $Nd_{0.67}Ba_{0.33}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ manganites", *Ceramics International*, **40**, 10, pp 16041-16050, 2014.
- [39] R. Hamdi, A. Tozri, E. Dhahri, L. Bessais, "Magnetocaloric properties and Landau theory of $Dy_{0.5}(Sr_{1-x}Ca_x)_{0.5}MnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) manganites at cryogenic temperatures"
- [40] N. Mtiraoui · J. Dhahri · M. Oumezzine · E. Dhahri, "Magnetic and Magnetocaloric Properties of $La_{0.67}Pb_{0.33-x}Ag_xMnO_3$ Compounds" *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **25**, 1937–1945, 2012.
- [41] J. Mira, J. Rivas, L.E Hueso., F. Rivadulla, M.A, Lopez Quintela, "Drop of magnetocaloric Effect related to the change from first – to second- order magnetic phase transition in $La_{2/3}(Ca_{1-x}Sr_x)_{1/3}MnO_3$ " *Journal of Applied. Physics*, **91**, pp 8903–8905, 2002.
- [42] P. K. González, "Nuevas perovskitas dobles obtenidas en condiciones extremas de presión y temperatura", Tesis doctoral, Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid- Universidad Complutense, 2014.
- [43] M. C. Reyes Ortiz, " Estudio de la respuesta ferrítica en compositos $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/BaTiO_3$ ", Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia, 2010.
- [44] D. R. Askeland, "capítulo 5: Movimiento de los átomos en los materiales" *Ciencia e Ingeniería de los materiales*, México, International Thomson Editores, pp. 105-123, 1998.
- [45] S. Akhter, D.P. Paul, S.M. Hoque, M.A. Hakim, M. Hudl., R. Mathieu, " Magnetic and magnetocaloric properties of $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x=0.6, 0.7, 0.8$) ferrites", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **367**, pp 75–80, 2014.

-
- [46] R. Cherif, E.K.Hlil, M.Ellouze, F.Elhalouani, S.Obbade “Magnetic and magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.1}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 0.3$) manganites”, *Journal of Solid State Chemistry*, **215**, pp 271–276, 2014.
- [47] W. Cheikh-Rouhou Koubaa, , M. Koubaa, , A. Cheikhrouhou “Magnetic and magnetocaloric properties of monovalent substituted $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.3}\text{M}_{0.05}\text{MnO}_3$ (M=Na, Ag, K) perovskite manganites”, *Journal of Physics: Conference Series* **153** 012046, 2014.
- [48] P. Zhang, H. Yang, S. Zhang, H. Ge, S. Hua, “Magnetic and magnetocaloric properties of perovskite $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ”, *Physica B*, **410**, pp1–4, 2013.
- [49] M. Peka, V. Drozd, J.F. Fagnard, P. Vanderbemden, M. Ausloos, “Magnetocaloric effect in nano- and polycrystalline manganite $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ”, *Applied of Physics A*, **90**, pp 237–241, 2008.
- [50] H. Chul-min, L Min-sook, Y. Seong-Cho, “Magnetocaloric Effect of Perovskite Manganites of $\text{La}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{MnO}_3$ (A = Ca, Sr, Ba)”, *Journal of the Korean Physical Society*, **57**, 6, pp. 1893-1896, 2010.
- [51] C.P. Reshmi, S. Savitha Pillai, K.G. Suresh , M. Raama Varma , “Room temperature magnetocaloric properties of Ni substituted $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ ”, *Solid State Sciences* **19**, pp 130-135, 2013.
- [52] M. Smari, I. Walha, E. Dhahri, E.K. Hill, “Structural, magnetic and magnetocaloric properties of Ag-doped $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ compounds with $0 \leq x \leq 0.4$ ”, *Journal of Alloys and Compounds*, **579**, pp 564–571, 2013.
- [53] H. Chen, C. Lin, D. Dai, “Magnetocaloric effect in $(\text{La,R})_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (R=Gd, Dy, Tb, Ce)”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **257**, pp 254–257, 2003.
- [54] “Cristalografía,” Consejo Superior de Investigaciones Científicas de España [online]. <http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia> [Último acceso: agosto 2017]

-
- [55] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, "Chapter 4: Diffraction from polycrystalline samples and determination of crystal structure", X-ray diffraction crystallography, Springer, 2011.
- [56] M. Ermrich, D. Opper, "XRD for the analyst. Getting acquainted with the principles", Panalytical, 2013.
- [57] V. K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, "Chapter 15: Solving crystal structure from Powder Diffraction Data", Fundamentals of Powder Diffraction and structural characterization of materials, second Edition, Springer, 2009.
- [58] "M106: Vibrating Sample Magnetometry", christian-albrechts-universität zu kiel [online]. <http://www.tf.unikiel.de/servicezentrum/neutral/praktika/anleitungen/m106> [Último acceso: Octubre 2016].
- [59] Quantum Design, "Vibrating Sample Magnetometer (VSM) Option User's Manual", Quantum Design, Inc., 2011.
- [60] PPMS vibrating sample magnetometer application note. Quantum Design. 2016
- [61] http://www.fem.unicamp.br/~liqqqits/facilities/xrd/Match_manual.pdf
- [62] J.F. López, M. Ríos, G.A. Mendoza, "Effects of doping on the structural distortion of $La_{0.7}Dy_{0.3}Mn_{1-x}Zn_xO_3$ ", Acta Physica polonica A, **131**, pp 1254-1255, 2017.
- [63] C. Raj Sankar, P.A. Joy, "Studies on the evolution of a low-temperature anomaly in the AC susceptibility of ferromagnetic compositions in the $La_{1-x}MnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.125$) series", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **277**, pp 209-215, 2004.
- [64] J. Curiale, C.A. Ramosa, P. Levy, R.D. Sánchez, G. Aurelio, F. Rivadulla, "Study of phase separation through the charge order to ferromagnetic crossover in $(La_yPr_{1-y})_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ ", *Physica B*, **384**, pp 65-67, 2006.
- [65] J.S. Lee, "Evaluation of the magnetocaloric effect from magnetization and heat capacity data", *Physica Status Solidi b*, **241**, 7, pp 1756-1768, 2004.

-
- [66] S.K. Banerjee, "On a generalised approach to first and second order magnetic transitions", *Physics Letter*, **12**, 1, pp 16-17, 1964.
- [67] D. T. Morelli, A. M. Mance, J. V. Mantese, and A. L. Micheli "Magnetocaloric properties of doped lanthanum manganite films ", *Journal of Applied Physics*, **79**, pp 373, 1996.
- [68] J. Mira, J. Rivas, L. E. Hueso, F. Rivadulla, and M. A. López Quintela "Drop of magnetocaloric effect related to the change from first- to second order magnetic phase transition in $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1/3}\text{MnO}_3$ ", *Journal of Applied Physics*, **91**, pp 8903 2002.
- [69] Yunhui Xu*, U. Memmert, U. Hartmann "Thermomagnetic properties of ferromagnetic perovskite manganites", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **242-245**, pp 698-700, 2002.
- [70] G. Gu, J. Cai, W. Yang, and Y. Du "Magnetotransport and magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.55}\text{Er}_{0.05}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ ", *Journal of Applied Physics*, **84**, pp 3798, 1998.
- [71] A. M. Tishin y Y. I. Spichkin, "Chapter 5: Magnetocaloric effect in oxides. Perovskites", *The magnetocaloric effect and its applications*, IOP publishing, pp. 4 -20, 2003.
- [72] G. Job, R Ruffler "Chapter 3: Entropy and Temperature", *Physical Chemistry from a Different Angle*, Springer, 2011.