

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA SEDE
MANIZALES
FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
DOCTORADO EN INGENIERÍA



*TESIS DOCTORAL PARA OPTAR AL TÍTULO DE DOCTOR EN
INGENIERÍA*

MSc. HUGO HERNÁN ORTIZ ÁLVAREZ

Noviembre de 2016



*Propiedades magnéticas y ferroeléctricas de
nanocompuestos con estructura perovskita
 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ y $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$: Simulación Monte Carlo*

*Magnetic and ferroelectric properties of nanocomposites
with perovskite structure $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ and $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$:
Monte Carlo simulation*

Tesis entregada a la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales,
Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Doctorado en ingeniería, en cumplimiento
parcial de los requisitos para optar al grado de: Doctor en Ingeniería.

Por:

MSc. Hugo Hernán Ortiz Álvarez

Directora:

Dra. Elisabeth Restrepo Parra

Agradecimientos

Sea este el momento de agradecer a todas las personas que de una u otra manera me dieron su apoyo en algún momento de esta experiencia académica. A mis compañeros del grupo de investigación PCM por acogerme en su interior, por enseñarme, escucharme y estar pendiente de mis progresos. A Darío, por su generosidad al compartirme sus proyectos y tiempo, a Juanita por facilitar mis inicios con Monte Carlo al igual que Mafe y sus esfuerzos y paciencia para hacerme entender sus programas de crecimiento. A Claudia, por enseñarme con su ejemplo su disciplina y su juicio para sacar las cosas adelante. A los pelaos del grupo Oscar, David, Camilo y Héctor Darío por su permanente disposición a colaborar. Un reconocimiento muy especial a la profe Elisa por su enorme paciencia conmigo, pero también por la confianza que siempre me brindó de que este proyecto llegaría a buen final. Gracias por su tiempo, por lo aprendido y porque sin duda ha sido una gran asesora de mi trabajo. Igualmente mi gratitud para el profesor Johans por su generosidad disposición al compartir su conocimiento, por las largas horas de revisión a los códigos en Fortran, por sus valiosas sugerencias pero sobre todo por su sencillez y calidad humana.

También quiero mencionar que este programa de doctorado no podría haberlo realizado sin el apoyo institucional de la Universidad de Caldas y la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, las cuales generosamente me brindaron tiempo espacio y recursos.

Gracias a mis padres por su apoyo incondicional, por sus desvelos, por su eterno empeño y compromiso en sacar adelante su prole. Gracias por celebrar cada uno de mis logros grandes y pequeños, gracias por perdonar mis yerros e impulsarme siempre hacia adelante. Gracias a mis hijos Juliana y Juan Manuel por comprender mis ausencias y mi falta de tiempo para con ellos.

Pero sobre todo gracias a ti Francy compañerita de mis días, por darle sentido a este esfuerzo, por escucharme, comprenderme, soportarme y apoyarme siempre.

Resumen

En el presente trabajo de tesis doctoral se muestran los resultados de simulaciones computacionales, desarrolladas empleando el método de Monte Carlo junto con el algoritmo Metrópolis y el modelo de Heisenberg, con el fin de estudiar propiedades asociadas al ferromagnetismo y la ferroelectricidad en bicapas multiferroicas constituidas por materiales tipo perovskita, en subsistemas de naturaleza ferroeléctrica y ferromagnética con acople magnetoeléctrico. Para empezar, se identificó dentro de la familia de las manganitas el compuesto $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSMO) como un material ferromagnético de interés, dada su alta polarización magnética, su elevada temperatura crítica, sus conocidas propiedades magnetostrictivas y un variado diagrama de fases directamente relacionado con la composición x . Así mismo, se escogió para su estudio el material $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT) por sus bondades como material ferroeléctrico; esto es, su alta temperatura crítica, polarización espontánea y coeficiente piezoeléctrico. Lo anterior, teniendo en cuenta además, los reportes experimentales sobre bicapas de estos mismos compuestos, en los cuales se evidenciaba un acople magnetoeléctrico significativo entre ambos. En una segunda instancia, se determinaron valores para las constantes de intercambio magnético y de interacción entre dipolos eléctricos que reprodujeran el comportamiento de la temperatura crítica en cada bicapa para un nivel de dopaje de $x = 1/3$ y $x = 0.5$ para el LSMO y el PZT respectivamente. De igual forma, se estudió el efecto sobre las simulaciones, de los distintos parámetros del modelo, ajustándolos a valores para los cuales se recrearan las características magnéticas y eléctricas esenciales de los dos compuestos. Tanto en el caso de la capa FM como el de la capa ferroeléctrica (FE), se realizaron estudios de propiedades magnéticas y eléctricas en función de la temperatura, como magnetización y polarización por sitio de red, susceptibilidad magnética y eléctrica. Igualmente, se analizó el comportamiento de la capa ferromagnética (FM) al variar el campo magnético y de la capa magnética al variar el campo eléctrico, teniendo en cuenta además, el efecto de una deformación de las películas por la aplicación de un esfuerzo perpendicular a las mismas. Se analizaron ciclos de histéresis variando la temperatura y el espesor de las capas. Adicionalmente, se estudió el comportamiento de la resistividad de la capa magnética variando el campo magnético, la temperatura, la deformación y el

espesor de las películas. Finalmente, se estudiaron las bicapas de los sistemas magnético y eléctrico, analizando su respuesta a variaciones en temperatura, campo eléctrico, campo magnético, deformación por presión uniaxial y espesor. Se encontró como el modelo, predice en forma apropiada, el efecto magnetoelectrico por transferencia de carga hacia la interfase presente en bicapas de estos materiales y su correspondiente efecto magnetorresistivo. De igual forma, se determinó como este efecto magnetoelectrico es apreciable tanto a bajas temperaturas como a temperaturas cercanas a la temperatura crítica del material magnético, abriendo la posibilidad hacia potenciales aplicaciones en dispositivos espintrónicos. Las simulaciones se llevaron a cabo empleando el lenguaje FORTRAN95. Los resultados obtenidos fueron comparados con diversos reportes de la literatura, con el fin de validar los modelos y los algoritmos propuestos.

Palabras clave: Nanoestructuras, ferromagnetismo, ferroelectricidad, magnetoelectricidad, magnetorresistencia, Monte Carlo, PZT, LSMO.

Abstract

In this PhD thesis document, results of computational simulations by using the Monte Carlo method, the Metropolis algorithm and classical Heisenberg method are presented, in order to study properties associated with ferromagnetism and ferroelectricity on multiferroic bilayers of perovskite materials, made of electric and magnetic subsystems with a magnetoelectric coupling. First of all, it was identified the $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSMO) among the manganite family, as a ferromagnetic compound of interest due to its high critical temperature and magnetic polarization, its known magnetostrictive properties and its remarkable phase diagram variety, directly related to the x composition. Similarly, the $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT) material was selected for study because of its excellent performance as a ferroelectric, that is, a high critical temperature, spontaneous polarization and piezoelectric coefficient.

Experimental reports on bilayers of these two compounds evidencing a significant magnetoelectric coupling were also considered. Later, exchange parameters for magnetic and polarized electric sites were obtained reproducing the critical temperature of each layer for a doping level of $x=1/3$ y $x=0.5$ of LSMO and PZT respectively.

The effect of the different system parameters of the model on the simulation was also considered, adjusting them to the values that reproduced the magnetic and electric main characteristics of the two materials. Studies of magnetic and electric properties depending on temperature, such as, magnetization and polarization, electric and magnetic susceptibility on both ferroelectric (FE) and ferromagnetic (FM) layers were carried out. Similarly, the behavior of the ferromagnetic layer when varying the magnetic field was done, also considering the effect of a perpendicular compressive stress on the thin films. Hysteresis cycles were analyzed in function of temperature and film thickness. Additionally, a study of resistivity by varying the magnetic field, temperature and thickness was carried out. Finally, bilayers of magnetic and electric subsystems were studied, considering their response to changes in magnetic and electric fields, temperature, pressure, and film thickness. It was found, that the model appropriately reproduces the magnetoelectric effect by charge transfer accumulation at the interface present in these kind of heterostructures. It was also determined how this magnetoelectric effect is significant not also at

low temperatures but also at temperatures near the Curie temperature of the magnetic material, opening in this way possibilities to potential applications in spintronic devices. Simulations were carried out by using the FORTRAN95 language. Results were compared with several reports in order to validate the models and algorithms proposed.

Key words: Nanostructures, ferromagnetism, ferroelectricity, magnetoelectricity, magnetoresistance, Monte Carlo, PZT, LSMO.

Índice General

Resumen	1
Abstract.....	3
Índice General	5
Índice de Figuras	8
Introducción.....	16
1. Planteamiento de la Propuesta.....	20
1.1. Justificación	20
1.2. Planteamiento del Problema.....	22
1.3. Antecedentes y Estado del Arte.....	23
2. Base Teórica	30
2.1. Transiciones de Fase.....	30
2.2. Exponentes Críticos.....	32
2.3. Magnetismo	35
2.4. Contribuciones a la Energía de un Material Ferromagnético.....	38
2.4.1. Energía de Intercambio.....	38
2.4.2. Energía de Zeeman	38
2.4.3. Energía de Interacción Dipolar.....	39
2.4.4. Energía de Anisotropía.....	39
2.5. Estructura de las Perovskitas.....	42
2.6. Estructura de las Manganitas	42
2.7. Interacción de Doble Intercambio y Magnetorresistencia.	43
2.8. Diagrama de Fases del LSMO.....	45
2.9. Resistividad y Magnetorresistencia.....	47
2.10. Exchange Bias.....	49
2.11. Materiales Dieléctricos.....	50
2.11.1. Mecanismos de Polarización	51
2.11.2. Cristales Ferroeléctricos	52

2.11.3. El Titanato de Plomo-Zirconio $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT)	53
2.12. Multiferroicos Magnetoeléctricos	55
2.13. Sistemas de Capas y Bicapas	56
2.14. Mecanismos del Efecto Magnetoeléctrico en Heteroestructuras Multiferroicas	57
2.14.1. Efecto ME Mediado por Deformación	57
2.14.2. Efecto ME Mediado por Carga.....	58
2.15. Heteroestructuras PZT/LSMO	59
2.15.1. Efecto de la Presión en Heteroestructuras de PZT/LSMO.....	65
2.16. Aspectos Básicos de la Mecánica Estadística.....	65
2.17. Método de Monte Carlo y Propiedades Físicas	67
2.17.1. Muestreo por Importancia- Algoritmo de Metrópolis	68
2.18. Modelos de Espines.....	69
2.18.1. Modelo de Ising.....	69
2.18.2. Modelo de Heisenberg.....	72
3. Metodología	73
3.1. Definición de los Modelos Computacionales	73
3.1.1. Diseño de las Bicapas FE/FM.....	73
3.1.2. Asignación de Dipolos Eléctricos y Momentos Magnéticos....	75
3.1.3. Hamiltoniano Propuesto.	75
3.1.3.1. Sistema Ferroeléctrico.....	75
3.1.3.2. Sistema Ferromagnético.....	76
3.1.3.3. Contribución Magnetoeléctrica.....	80
3.1.4. Modelo para la Obtención de la Magnetorresistencia.....	82
3.2. Cálculo de Observables.....	84
3.3. Criterios de Relajación del Sistema.....	86
4. Resultados y Discusión	88
4.1. Simulación de la Película Delgada Ferroeléctrica (PZT).....	89
4.2. Simulación de la Película Delgada Ferromagnética(LSMO) ..	103
4.2.1. Variación de la Constante de Intercambio J	103
4.2.2. Variación del Campo Magnético h	107

4.2.3. Configuraciones Magnéticas	109
4.3. Simulación y Análisis de Parámetros del Hamiltoniano	
Propuesto para la Bicapa FE/FM	116
4.3.1. Influencia de la Contribución del Efecto Magnetoeléctrico..	116
4.3.2. Efecto del Apantallamiento	119
4.3.3. Influencia de la Presión sobre la Bicapa FE/FM.....	125
4.3.4. Efecto de la Interacción Dipolar Magnética Sobre la Magnetización.....	126
4.3.5. Efecto Magnetoeléctrico	129
4.4. Simulación de Propiedades Magnéticas y Eléctricas de Bicapas de PZT/LSMO	134
4.4.1. Simulación de la Resistividad y la Magnetorresistencia.....	135
4.4.2. Influencia del Campo Magnético en la Resistividad	139
4.4.3. Influencia de la Temperatura en las Curvas de Resistividad vs Campo Magnético	140
4.4.4. Simulación del efecto magnetoeléctrico	143
5. Conclusiones	152
6. Áreas de futuro desarrollo	158
7. Trabajos Derivados de esta Tesis y otras Colaboraciones.....	160
8. Bibliografía	162

Índice de Figuras

Figura 2.1. Transiciones de fase de primer y segundo orden (tomado de [65])	32
Figura 2.2. Región crítica en un material inhomogéneo o sometido a campo externo.....	32
Figura 2.3. Bicapa delgada de LSMO/BTO sobre un sustrato de STO (Tomada de [69]).....	35
Figura 2.4. Efecto del campo cristalino octaédrico en los estados de transición del átomo metálico (cortesía de [23]).....	40
Figura 2.5. Representación esquemática de un plano base octaédrica.	41
Figura 2.6: Estructura cristalográfica tipo perovskita.....	43
Figura 2.7. Mecanismo de doble intercambio de Zener.....	44
Figura 2.8. Diagramas de fases (a) estructural, (b) magnético y (c) eléctrico de capas finas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	46
Figura 2.9. Comportamiento de la resistividad con la temperatura para diferentes dopajes de la manganita LSMO en un campo de 0.5 T. Tomado de [26].	49
Figura 2.10. Comportamiento de la resistividad con la temperatura a diferentes campos magnéticos de la manganita LSMO (a) $x = 0.15$ y (b) $x = 0.175$. Tomado de [26].....	49
Figura 2.11. Gráfica del ciclo de Histéresis presentando corrimiento del campo coercitivo H_c	50
Figura 2.12. Polarización electrónica.....	51
Figura 2.13. Polarización dipolar. Orientación dipolar al azar (sin campo eléctrico)	51
Figura 2.14. Polarización dipolar: Orientación dipolar en presencia de un campo eléctrico. Las líneas que acompañan a los dipolos marcan la dirección que toman los dipolos debido al campo eléctrico [119].....	52
Figura 2.15. Ciclo de histéresis de un material ferroeléctrico.	53

Figura 2.16. Estructura tetragonal del PZT por debajo de la temperatura de Curie [103].....	54
Figura 2.17. Diagrama de fases del PZT [28].	55
Figura 2.18. (a) Esquema de la interrelación entre los materiales ferroeléctricos magnéticos y multiferroicos (Tomada de [105]) (b) Algunas características y propiedades de los materiales multiferroicos (Tomada de [106]).	56
Figura 2.19. Representación del mecanismo por transferencia de carga.....	58
Figura 2.20. Curvas de magnetización para una heteroestructura de STO /LSMO/ BTO (Tomada de [69])	59
Figura 2.21. (a) Diagrama esquemático de la estructura PZT(rojo)/LSMO(azul)/SrTiO ₃ (001) según diagrama del experimento llevado a cabo por Molegraf et al [50] (b) Ciclo de histéresis eléctrica obtenido.....	61
Figura 2.22. Dependencia de la temperatura de la magnetización del LSMO para los dos estados de polarización del PZT. (tomada de [50]).....	62
Figura 2.23. Esquema del corte transversal de una heteroestructura STO/LSMO/PZT (izquierda). Microscopía electrónica (TEM) de un crecimiento epitaxial de alta calidad de STO/LSMO/PZT (derecha). Tomada de [52].	62
Figura 2.24. Dependencia de la temperatura de la respuesta magnética al barrer el ciclo de histéresis FE, medida a un campo de 200 Oe, abajo (a) y arriba (b) de la temperatura de corte T _x (tomada de [52])	63
Figura 2.25. Modelo esquemático de las configuraciones de los espines en el LSMO en la interfase con el PZT para los estados de acumulación y depleción.	64
Figura 3.1. (a) disposición de los sitios de la muestra para la asignación de momentos eléctricos (PZT) y magnéticos (LSMO). (b) Representación esquemática de una bicapa de PZT/LSMO	74
Figura 3.2. Valores de temperatura crítica experimentales de películas de La _{2/3} Sr _{1/3} MnO ₃ a diferentes deformaciones.	78
Figura 3.3. Parámetro α vs cambio porcentual en la temperatura crítica para varios valores de deformación.	79
Figura 3.4. Diagrama de flujo para la obtención de la magnetorresistencia ...	84

Figura 3.5. Curva de relajación típica del sistema ferromagnético a) a $K_B T=0.5$. b) detalle para el intervalo donde se calculan los promedios estadísticos.	87
Figura 4.1. (a) Comportamiento de la energía de la capa ferroeléctrica con la temperatura del sistema (b) Derivada de la energía del sistema respecto a la temperatura. $d1 = 9$ y $L = 40$ c.u (celdas unidad).	90
Figura 4.2. Dependencia del módulo de la polarización eléctrica en la dirección $+z$ (línea en rojo) y susceptibilidad eléctrica por sitio eléctrico (línea en negro) para un tamaño $L = 40$ y $d1 = 9$ c.u. Las curvas han sido normalizadas para su comparación.	91
Figura 4.3. (a) Curvas de polarización eléctrica y (b) susceptibilidad, correspondientes a un valor de $U = 33.0 me$ y diferentes valores del espesor $d1$ en celdas unidad, de la capa ferroeléctrica (PZT)	92
Figura 4.4. Estudio de efecto de tamaño. Temperatura crítica vs $1/d1$ para la capa ferroeléctrica de PZT (el espesor $d1$ está dado en celdas unidad).....	93
Figura 4.5. Estudio de la temperatura crítica de PZT en función del espesor por medio de primeros principios. (adaptado de [161])	93
Figura 4.6. Ciclos de histéresis eléctrica en función del espesor de la capa ferroeléctrica $d1$ en celdas unidad, simulados a $T=80K$	95
Figura 4.7. Ciclos de histéresis simulados a varias temperaturas.	95
Figura 4.8. Polarización como función del número de pasos de Monte Carlo para una muestra de tamaño $L=40$ y una temperatura de $600 K$	96
Figura 4.9. a) Curvas de polarización vs temperatura b) Curvas de susceptibilidad vs temperatura para diferentes valores de deformación.	98
Figura 4.10. Ciclos de histéresis para diferentes relaciones de estrés (P/Y) a $T=500 K$	99
Figura 4.11. Ciclos de histéresis experimentales de un compuesto PZT con composición cercana a la frontera morfotrópica (tomada de [169]).	100
Figura 4.12. Efecto del campo eléctrico en las curvas de polarización	101
Figura 4.13. Efecto de impurezas no-ferroeléctricas en los ciclos de histéresis eléctricos a $T= 100 K$	102

Figura 4.14. Relación del área de histéresis y el contenido de impurezas no-ferroeléctricas	102
Figura 4.15. Curvas de magnetización (a) y susceptibilidad (b) respecto a la temperatura para diferentes valores de la constante de intercambio J para una capa magnética de espesor $d_2 = 9$ c.u.	103
Figura 4.16 (a) Curvas de magnetización vs temperatura para diferentes espesores d_2 (en celdas unidad) de películas de LSMO (b)Comportamiento de la temperatura crítica con $1/d_2$	105
Figura 4.17. (a) Ciclo magnético vs espesor d de la capa LSMO a $T=100K$ (b) Comportamiento del campo magnético coercitivo con el espesor	105
Figura 4.18. Comportamiento de la magnetización de una película de LSMO ($d_2=9$ celdas unidad) a diferentes niveles de deformación.....	107
Figura 4.19. Comportamiento de la temperatura crítica simulada de una película de LSMO de espesor $d_2=9$ respecto a la deformación en la dirección z . En el recuadro se muestran los valores experimentales reportados en [153].	107
Figura 4.20. Efecto del campo magnético sobre el subsistema LSMO para un espesor $d_2=9$ c.u (a) Comportamiento de la magnetización con la temperatura, (b) Curvas de susceptibilidad vs temperatura, (c) Comportamiento de la temperatura crítica en relación al campo magnético aplicado, (d) Curvas experimentales reportadas para la manganita $L_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$, Tomado de [174]	108
Figura 4.21. Curvas de magnetización vs temperatura de películas de LSMO generadas con valores experimentales de β (los valores de T_c se han hecho coincidir para su comparación).	109
Figura 4.22. Evolución característica de las configuraciones magnéticas. ...	111
Figura 4.23. Detalle por capas (a) $K=0.3, J=0.5$. (b) $K=0.3, J=1.0$	112
Figura 4.24. Vista de la capa superior de la muestra magnética para $K=0.3$ y (a) $J=1.0$, (b) $J=1.2$, (c) $J=1.4$, (d) $J=1.6$, (e) $J= 1.8$, (f) $J=1.9$, (g) $J=2.0$, (h) $J=3.0$.	113
Figura 4.25.Ordenamiento en el plano por capas: columna izquierda (a)- (e) $K=0.3, J=2.0$. Columna derecha (f) – (j) $K=0.1, J=2.0$. En sentido descendente	

capas 1 a 5 del sistema magnético. Los puntos marcan una alineación en z, las flechas alineación en el plano.....	114
Figura 4.26. Bicapa simulada mostrando un arreglo AF entre las dos primeras capas del sistema magnético.....	117
Figura 4.27. Magnetización por sitio magnético en función de $k_B T$ para varios valores de g_{me} en una muestra de dimensiones $L=40$ y $d_2=5$ c.u.....	117
Figura 4.28. Ciclo de histéresis magnético con $J_1=1.0$ para diferentes valores de g_{me} en una muestra de dimensiones $L=40$ y $d_2=5$ c.u.....	118
Figura 4.29, Magnetización por sitio magnético en función de $k_B T$ para varios valores de J_2/J_1 . Se muestra igualmente la curva correspondiente al periodo de depleción.....	120
Figura 4.30. (a) Curvas simuladas de magnetización vs temperatura correspondientes a los estados de depleción y acumulación para $J_1=1.0$ y $J_2=2.0$. (b) Curvas experimentales para un sistema 250 nm $PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3/12$ c.u $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ [136]	120
Figura 4.31. (a) Diferencia en la magnetización entre los estados de depleción y acumulación resultado de la simulación con $J_1=1.0$ y $J_2=2.0$ (b) Curvas experimentales para el comportamiento del coeficiente de acople magnetoeléctrico $\Delta M \Delta E$ para un sistema 250 nm $PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3/12$ c.u $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ (Tomado de [136])	121
Figura 4.32. Ciclos de histéresis magnéticos para diferentes valores de J_2/J_1	121
Figura 4.33 (a) Ciclo magnetoeléctrico simulado de una bicapa FE/FM con espesores de 5 celdas unidad para cada capa y temperaturas por debajo ($T=1.0$ $k_B T$) y por encima ($T=2.0$ $k_B T$) de la temperatura de cruce T_x (b) Ciclos magnetoeléctricos experimentales de bicapas de PZT/LSMO a varias temperaturas (Tomado de [136]).....	122
Figura 4.34. Comportamiento de la magnetización con respecto a la temperatura para diferentes longitudes de apantallamiento.....	123
Figura 4.35 Ciclos de histéresis correspondientes a varios valores de la longitud de apantallamiento	125

Figura 4.36. (a) Curvas de magnetización normalizada vs Temperatura a diferentes valores del parámetro de interacción dipolar g , en una bicapa FE/FM con espesores $d_1=d_2=5$ c.u (b) Curvas de magnetización vs temperatura en el intervalo donde decae el orden FM.	126
Figura 4.37. Efecto de la presión sobre la curva de magnetización vs temperatura para un valor $g=0.69$	127
Figura 4.38. Configuraciones magnéticas. Color rojo para las alineaciones magnéticas de franjas en la dirección $-x$ y negro para las alineaciones en la dirección $+x$	128
Figura 4.39. Vista por capas de la muestra magnética correspondiente a $g = 0,69$ y $P/Y = 0$. Color rojo para las alineaciones magnéticas de franjas en la dirección $-x$ (de izquierda a derecha) y negro para las alineaciones en la dirección $+x$ (de derecha a izquierda).	129
Figura 4.40. Efecto magnetoelectrico vs P/Y sobre la curva de magnetización vs temperatura sin tener en cuenta la interacción dipolar magnética, con $J_2 = 2J_1$	130
Figura 4.41. Efecto magnetoelectrico sobre la curva de magnetización vs temperatura teniendo en cuenta una interacción dipolar magnética con $g=0.66$ a diferentes valores de presión.	131
Figura 4.42. Efecto magnetoelectrico sobre la curva de magnetización vs temperatura teniendo en cuenta una interacción dipolar magnética con $g=1.0$ a diferentes valores de presión.	131
Figura 4.43. Configuraciones magnéticas considerando el efecto magnetoelectrico. Color rojo para las alineaciones magnéticas en la dirección $-x$ y negro para las alineaciones en la dirección $+x$	133
Figura 4.44. Detalle por capas del sistema magnético correspondiente a $g = 1.0$, $gme = 5.0$ sin deformación por presión.	133
Figura 4.45. Dirección de los momentos magnéticos de la muestra de la figura anterior, vista desde arriba. Observar el ordenamiento AF en el plano.	134
Figura 4.46. (a) Influencia de la temperatura en la resistividad para diferentes espesores de la capa magnética. (b) Comportamiento experimental de la resistividad de una capa de 100- nm La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ (como aparece en [183]). (c) Resistividad a diferentes espesores a una temperatura de $0.5 K_B T$	137

Figura 4.47 (a) Curvas simuladas de magnetización, resistividad y la derivada de la magnetización respecto a la temperatura para una capa de LSMO de espesor $d_2=9$ c.u.(b) Curvas experimentales de magnetización y resistividad respecto a la temperatura para una capa de LSMO de espesor 25 nm [180].	138
Figura 4.48. Comportamiento de la resistividad con la temperatura para diferentes campos magnéticos.....	139
Figura 4.49. Dependencia de la magnetorresistencia con la temperatura para algunos valores del campo magnético (película de espesor $d_2=9$ c.u.).....	140
Figura 4.50. Resistividad vs campo magnético para varias temperaturas, mayores y menores que T_c	142
Figura 4.51. Histéresis magnética y resistividad vs campo magnético para $T < T_c$	142
Figura 4.52. Histéresis magnética en función de la temperatura	143
Figura 4.53.Comportamiento de la magnetización de la bicapa PZT/LSMO al variar la temperatura para los estados de acumulación y depleción a diferentes deformaciones. Espesores $d_1 = 5$ y $d_2 = 5$ c.u.	144
Figura 4.54.Comportamiento de la magnetización de la bicapa PZT/LSMO al variar la temperatura para los estados de acumulación y depleción a diferentes deformaciones. Espesores $d_1 = 9$ y $d_2 = 9$ c.u.....	145
Figura 4.55. Curvas de magnetización vs temperatura a diferentes deformaciones. (a) para el periodo de acumulación. (b) para el periodo de depleción. Espesores $d_1 = 5$ y $d_2 = 5$ c.u.	145
Figura 4.56. Curvas de magnetización vs temperatura a diferentes deformaciones. (a) para el periodo de acumulación. (b) para el periodo de depleción. Espesores $d_1 = 9$ y $d_2 = 9$ c.u.	146
Figura 4.57. Cambio porcentual de la magnetización ($\% \Delta M$) en la dirección x entre los estados de acumulación y depleción en función de la temperatura a diferentes deformaciones, para espesores de la capa eléctrica y magnética (a) $d_1 = d_2 = 5$ y (b) $d_1 = d_2 = 9$ c.u.	147
Figura 4.58. Ciclo magnetoeléctrico bicapa PZT/LSMO (a) espesor $d_1=d_2=3$. (b) $d_1=d_2=5$. (c) $d_1=d_2=9$ c.u ($T=100K$).....	148

Figura 4.59. Comportamiento de la magnetización remanente normalizada en los ciclos magnetoeléctricos al variar la deformación para espesores $d_1=d_2=3$, $d_1=d_2=5$ y $d_1=d_2=9$ c.u a $T=100K$	149
Figura 4.60. Comportamiento de la resistividad para la bicapa PZT/LSMO al variar la temperatura para los estados de acumulación y depleción a diferentes deformaciones. Espesores $d_1 = 9$ y $d_2 = 9$ c. u.	150
Figura 4.61. Comportamiento de la resistividad con la temperatura a diferentes valores de deformación (P/Y). (a) periodo de depleción. (b) periodo de acumulación. Espesor $d_1=d_2=9$ c.u.	151
Figura 4.62. Porcentaje de cambio en la resistividad ($\% \Delta \rho$) respecto de la temperatura para varios valores de deformación en una muestra de espesor $d_1=d_2=9$ c.u.....	151

Introducción

El estudio del comportamiento y propiedades de los sistemas físicos, a escala nanométrica y la implementación de técnicas e instrumentos que operan en esta dimensión, definen lo que hoy en día se conoce como nanociencia y nanotecnología. El teórico Richard Feynman se considera el padre de la nanociencia, al proponer el reordenamiento de átomos y moléculas como base en la fabricación de productos innovadores. Dicha manipulación ha dejado de ser solo una propuesta para ser una realidad que trasciende y toca nuestra vida diaria. El control sobre la forma en que queremos se generen ciertos materiales, permite la creación de estructuras más perfectas y ordenadas, con la subsecuente magnificación de ciertas propiedades de interés comparadas con las que se tendrían de una forma natural. Fibras de carbón más resistentes a la tensión que el acero y mejores conductores que el cobre son solo un ejemplo. El espectro de posibilidades es amplio y en una gran extensión inexplorado.

Los sistemas magnéticos nanoscópicos están formados por partículas o aglomerados magnéticos, cuyo tamaño es del orden de algunos nanómetros. Tales sistemas pueden ser encontrados en sólidos (llamados sólidos granulares) o en medios líquidos (ferrofluidos). En el caso de los sólidos granulares, la matriz en la que se hallan inmersas las nanopartículas puede ser aislante o conductora, cristalina o amorfa, y puede contener más de una fase de diferentes materiales. De este modo, las propiedades físicas de los sistemas de nanopartículas pueden ser producidas o modificadas de acuerdo al interés científico o tecnológico específico [1]. Se puede destacar la utilización de nanopartículas para la producción de imanes mucho más poderosos o de materiales magnéticos blandos con menores pérdidas de energía, así como también, en la producción de microsensores magnéticos y una infinidad de otras aplicaciones tales como, en diagnóstico médico, catálisis, líquidos magnéticos para uso en medicamentos, pigmentos en pinturas y cerámicas.

Fundamentalmente, el gran impulso que ocurrió en los últimos años en el estudio de estos sistemas se debe a las enormes perspectivas de su uso en sistemas computacionales, ya sea para la lectura o grabación, o en el propio almacenamiento de información, utilizando la dirección y sentido de los momentos magnéticos o eléctricos de las nanopartículas [2]

Las dimensiones reducidas de las partículas, junto con las nanoestructuras formadas, hacen que los sistemas granulares presenten una rica variedad de propiedades físicas, que además de su relevancia tecnológica, forman un conjunto único para estudiar diversos problemas interesantes en física del estado sólido, tales como el superparamagnetismo, la cinética de nucleación y crecimiento de granos, entre otros [3] [4] [5].

Un incremento en las actividades de investigación en materiales magnéticos comenzó en 1990, debido a que se observó una gran magnetorresistencia (MR) en películas delgadas de materiales con propiedades magnéticas, por ejemplo en manganitas tipo perovskita. Por esta razón, parte de la comunidad científica se dedicó al estudio tanto teórico como experimental de diferentes tipos de materiales magnéticos en forma de películas delgadas, multicapas, nanopartículas, superredes, etc., analizando propiedades magnéticas y de transporte tales como magnetización, susceptibilidad, calor específico, resistividad, curvas de histéresis, magnetorresistencia gigante (GMR) y magnetorresistencia colosal (CMR) en función de parámetros externos tales como temperatura, campo magnético, espesor y parámetros del proceso como la presión y el tipo de precursores empleados [6] [7] [8] [9] [10].

En este sentido, en los últimos años se ha incrementado el estudio de las manganitas; en particular, el $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) ha sido de notorio interés debido a sus propiedades únicas, entre ellas la presencia de diversas fases al variar su composición x (metálicas aislantes, ferromagnéticas, paramagnética o con ordenamiento de carga), su estructura inhomogénea dada por la coexistencia de fases FM y antiferromagnética (AFM), el fenómeno de *Exchange Bias* (EB) y una alta temperatura crítica comparada con las de la misma serie basadas en Lantano.

Sumado a las potenciales aplicaciones de este tipo de materiales, se tiene un particular interés científico, ya que su comportamiento pertenece al campo de los sistemas de electrones fuertemente correlacionados, fruto de diversas teorías y modelos que tratan de explicar la interacción magnética en estos compuestos. Por otro lado, también dentro de las perovskitas se tienen materiales como el $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) que crecidos en películas delgadas, exhiben el fenómeno de la ferroelectricidad, siendo importantes en aplicaciones para dispositivos electrónicos tradicionales (capacitores, transductores, sensores, etc.) o en nuevos dispositivos como en el caso de memorias no volátiles ferroeléctricas.

Sus altas temperaturas críticas lo hacen especialmente adecuado para ser trabajado como ferroeléctrico en un amplio rango de temperaturas.

En trazos muy generales, el estudio sobre el comportamiento de estos sistemas, puede abordarse desde dos perspectivas complementarias e interdependientes. Uno, el acercamiento experimental, en el cual el objeto de interés se somete a un riguroso proceso de caracterización y análisis de sus propiedades, magnéticas, eléctricas, químicas, etc., para a partir de estas observaciones, construir o reformular teorías. Otro, en el cual partiendo de teorías y principios fundamentales, se construyen modelos que indican cómo debería comportarse el sistema, para luego contrastar estos resultados con los observados en los sistemas reales. Investigaciones de tipo híbrido entre estos dos caminos también son frecuentes.

El método Monte Carlo ha permitido realizar con éxito simulaciones de sistemas como los descritos anteriormente, a partir de modelos teóricos, en los cuales se sintetizan las interacciones más relevantes entre los componentes del sistema en la escala nano. La generación de cadenas de posibles estados del sistema asociados a una probabilidad de ocurrencia, llevan la evolución del sistema o modelo teórico a un estado de equilibrio, en el cual los observables de interés que aproximan a los valores de los observables del sistema real son promediados.

El trabajo que se presenta a continuación aporta al conocimiento que se tiene actualmente, sobre las propiedades asociadas a la ferroelectricidad y el ferromagnetismo presentes en películas delgadas de LSMO y PZT, y a bicapas ferromagnéticas/ferroeléctricas de estos mismos materiales. Lo anterior, teniendo en cuenta el efecto de parámetros como el espesor de las capas, temperatura, campos magnéticos y eléctricos.

Este trabajo da continuidad a una serie de investigaciones desarrolladas al interior del grupo PCM Computational Application de la Universidad Nacional de Colombia, sobre la simulación de propiedades magnéticas de Manganitas tipo perovskita mediante modelos computacionales basados en el método Monte Carlo.

En este documento, se presenta en el capítulo 1 el planteamiento del problema, en el capítulo 2 la base teórica, en el capítulo 3 la metodología empleada la cual incluye la construcción de la muestra, así como los modelos y

supuestos teóricos considerados. En el capítulo 4 se abordan los resultados y su discusión; finalmente, en los capítulos 5 y 6 se plantean las conclusiones obtenidas y se plantean áreas de futuro desarrollo.

Capítulo 1

1. Planteamiento de la Propuesta

1.1. Justificación

La ingeniería en su generalidad puede ser considerada sello inconfundible del intelecto humano, que creada exclusivamente para resolver los más variados problemas de su entorno, se enfrenta día a día con nuevos desafíos que le exigen la optimización de los recursos de que se dispone y de la exploración continua de nuevos materiales que le permitan avances significativos en la ciencia y la tecnología existente. Es en este contexto que la búsqueda hacia lo muy pequeño cobra vigencia. Propiedades excepcionales se han observado en nanocompuestos: rigidez a baja densidad, incremento de la temperatura de distorsión térmica a baja densidad (plásticos y resinas más rígidos y livianos a mayor temperatura), reciclabilidad mejorada, miniaturización (micromoldeado), propiedades de transporte térmico diferentes a las de los materiales convencionales, resistencia al desgaste, absorción de ondas de radar entre otras. Sus usos abarcan sectores diversos como el aeronáutico, automotriz, ambiental, doméstico, militar, entre otros.

El estudio y caracterización de capas y bicapas delgadas de materiales ferromagnéticos (FM) y ferroeléctricos (FE), ha mostrado ser de gran interés en la búsqueda de nuevos materiales, dadas las propiedades magnéticas y de transporte eléctrico observadas. Dichas propiedades, resultan ser sensibles a variables como: la técnica con la que se producen, temperatura, geometría de los nanosistemas, estequiometría de sus componentes entre otros. Estudios experimentales encaminados a identificar el comportamiento de estos sistemas en relación a estas variables, se ven altamente limitados por los altos costos, la disponibilidad de insumos de laboratorio, aparatos de crecimiento y

caracterización de materiales, así como también, por el tiempo dedicado por los investigadores. Por estas razones, el planteamiento de modelos susceptibles de ser llevados a algoritmos computacionales, resulta ser una alternativa que debe tenerse muy en cuenta, debido a las posibilidades que ofrece para un mejor entendimiento de tales nanosistemas, ya que tales modelos permiten el análisis sobre las variables de salida en una infinidad de escenarios, dados por la variación sobre los parámetros del sistema.

La simulación de propiedades asociadas al ferromagnetismo y la ferroelectricidad en películas delgadas FM/FE, posibilita la comprensión de los fundamentos físicos presentes en los fenómenos tales como GMR y CMR y el fenómeno de EB o anisotropía de intercambio (también llamado intercambio preferencial).

Los estudios científicos descritos anteriormente están fuertemente ligados con el desarrollo en el campo de la espintrónica, que está tomando importancia en la actualidad, debido a su empleo en la fabricación de novedosas heteroestructuras y nanoestructuras, así como en el campo de la síntesis de nuevos materiales, principalmente en películas delgadas, con características adecuadas (orden magnético, gran polarización de espines, tunelamiento electrónico, CMR entre otras). Todos estos fenómenos propenden por un mejor desempeño en el almacenamiento y transporte de información, buscando mayor eficiencia, capacidad de almacenamiento y velocidad. Por lo tanto, se hace necesario el estudio tanto teórico como experimental de materiales que puedan realizar un aporte al progreso en estas áreas del conocimiento. Se ha observado, que las monocapas y bicapas de LSMO y PZT, hacen parte de este grupo de interés y por ende, se continua con la iniciativa de comprender de manera profunda la fundamentación que está detrás de su comportamiento magnetorresistivo y de la generación de fenómenos de anisotropía en sus interfases. Es entonces importante conocer la influencia que sobre las propiedades de los mencionados sistemas tienen algunos parámetros físicos de intercambio y anisotropía, que actúan tanto en la interfase como entre los átomos magnéticos del LSMO . Teniendo en cuenta igualmente, los efectos de la estequiometría y el ordenamiento de carga [11].

1.2. Planteamiento del Problema

Actualmente, se reconoce en los materiales ferromagnéticos y ferroeléctricos una fuente muy importante para la fabricación y mejoramiento de dispositivos tecnológicos en áreas diversas. Lo anterior conlleva además a un desafío desde el punto de vista científico para el cabal entendimiento de sus propiedades, en la búsqueda de parámetros óptimos de funcionamiento. Es el caso de la manganita LSMO y de la perovskita PZT. De la primera, numerosos reportes experimentales demuestran su excepcional comportamiento como material ferromagnético, su variado diagrama de fases, su alta temperatura crítica, y su fenómeno de magnetorresistencia, que lo hacen supremamente interesante. Por otro lado, el PZT, considerado el piezoeléctrico modelo, también ha sido el motivo de numerosos estudios experimentales que tratan de aclarar el porqué de su naturaleza. En adición a lo anterior, es notorio el interés que han suscitado heteroestructuras multiferroicas de capas (FE) y (FM), debido al acople entre las polarizaciones magnética y eléctrica. En particular, la posibilidad de controlar la magnetización a través de un acople magnetoeléctrico (ME), usando la corriente o el voltaje eléctrico, abre el camino a aplicaciones novedosas en el campo de la espintrónica. Sin embargo, menos numerosos que los anteriores, los estudios teóricos o simulaciones encaminados al planteamiento de modelos que permitan analizar la fenomenología de estas estructuras, son aún hoy en día motivo de gran controversia, siendo el debate y esfuerzo en torno a esta temática una necesidad actual.

Por otra parte, el método de simulación Monte Carlo ha mostrado ser una herramienta eficaz, en el tratamiento de problemas de las características y la escala de tamaño implícitos en los fenómenos ya mencionados.

Por lo anterior, el proyecto que se plantea pretende ahondar en el conocimiento que se tiene sobre estos dos compuestos y sus posibles interacciones. Lo anterior, mediante el planteamiento de modelos y la simulación (Monte Carlo) de propiedades asociadas a la ferroelectricidad y al ferromagnetismo, en nanoestructuras multiferroicas de este tipo de materiales.

1.3. Antecedentes y Estado del Arte

En la actualidad, es notable el interés de la comunidad científica en materiales con estructura cristalina tipo perovskita; lo anterior, debido en parte a que algunos de ellos exhiben efectos ferromagnéticos y ferroeléctricos en ordenes de magnitud y rangos de temperatura, que los hacen especialmente útiles para el diseño de dispositivos de última generación. Este es el caso de la manganita (La, Sr)MnO₃ y el PZT, sujetos de estudio en este trabajo. Sin embargo, el interés en estos compuestos no está ligado solamente a sus actuales y potenciales usos tecnológicos, sino también a los desafíos de carácter teórico que subyacen a estas propiedades.

En 1950 Jonker y Van Santen reportaron por primera vez la cristalización en estructura perovskita de los compuestos policristalinos (La;Ca)MnO₃, (La;Sr)MnO₃ y (La;Ba)MnO₃, junto con la identificación de efectos ferromagnéticos como la magnetorresistencia (MR) [12]. Jonker realizó estudios en estos mismos compuestos sobre la relación entre parámetros de red y dopaje, determinando que, para composiciones cercanas al 100%, el cristal de *La* se distorsiona, lo que no ocurre para Sr o Ca. Estudios subsecuentes de Kusters y Von Helmut et al, sobre la resistividad en películas delgadas de manganitas reportaron también MR [15,16]. Wollan y Koehler realizaron una caracterización magnética de La_{1-x}Ca_xMnO₃, reportando además de la fase ferromagnética ya conocida, otras fases antiferromagnéticas, así como ordenamientos de carga asociadas a las fases anti-ferromagnéticas [13].

A raíz de estos primeros resultados, en 1951 Zener, planteó las ideas fundamentales de lo que hoy se conoce como doble intercambio. Modelo propuesto para explicar el electromagnetismo que tiene en cuenta las reglas de Hund y que considera el salto de electrones entre iones Mn³⁺ y Mn⁴⁺, utilizando como puente los iones de oxígeno [14]. Aunque se han encontrado resultados experimentales sobre manganitas que no concuerdan totalmente con este modelo [15], si es tomado hoy en día como referente para explicar la aparición de las fases ferromagnéticas en estos compuestos. Otros modelos como el de súperintercambio de Néel [16] también fueron propuestos para tener en cuenta otro tipo de interacciones, incluso entre segundos vecinos o entre los átomos de oxígeno en la red (distorsión de Jahn Teller) [17].

A pesar de los hallazgos tempranos de MR en manganitas de Jonker y Van Santen, no fue sino hasta los 90s que realmente se volvieron las miradas hacia las manganitas, cuando Jin et al, reportaron valores de magnetorresistencia, en los cuales el cambio de resistencia porcentual, relativo a la resistencia al aplicar un campo de 6 T a 200 K fue de 1500%. Este comportamiento es conocido como magnetorresistencia colosal (CMR) por sus siglas en inglés [18]. En la actualidad se han obtenido valores más altos a más bajas temperaturas. Xiong et al reportaron un cambio porcentual de 1000.000% en películas delgadas de $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, con temperatura cercana a los 60 K [19] [20].

Tokura et. al presentaron resultados sobre manganitas que indican un colapso abrupto de un estado de ordenamiento de carga CO a uno ferromagnético bajo la influencia de un campo magnético [17], la competencia entre estos dos estados es un componente esencial en las teorías sobre estos compuestos que tratan de explicar el fenómeno CMR [17].

Hwang et al 1995, realizaron un estudio sobre la manganita LaMnO_3 , encontrando una relación directa entre la temperatura de Curie y el radio iónico promedio, para el sitio ocupado por el átomo de La, el cual se varió, sustituyéndolo por diferentes iones de tierras raras [21]. Un estudio complementario fue realizado por A.M George 1997, para manganitas $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$ (A=Ca, Sr y Ba) a baja temperatura. Sus resultados reportan una dependencia muy fuerte de la resistividad de estos óxidos en su fase ferromagnética con el radio de los iones reemplazantes. Para el LSMO, la resistividad toma un mínimo, mientras que su temperatura crítica T_c muestra un máximo [22].

Adicionalmente, también se han realizado estudios sobre parámetros fundamentales en las manganitas tales como las integrales de intercambio entre iones magnéticos, los exponentes críticos y el *exchange bias*, fundamental en las interfases entre películas de diferente comportamiento magnético [23] [24] [25].

La manganita LSMO es una de los que más ha recibido atención, siendo extensamente estudiada sobre todo en las últimas dos décadas, lo cual permite disponer de información relevante para este trabajo en lo concerniente a su síntesis y caracterización estructural, propiedades magnéticas,

magnetoeléctricas y diagramas de fase [25] [26] [27] [28] [29] [30] [31]. Dagotto, hace una extensa discusión sobre la física de las manganitas, en especial la separación de fases y la magnetorresistencia colosal, tratando en particular las propiedades básicas del LSMO. Se citan con frecuencia en este último trabajo los estudios realizados sobre esta manganita por Tokura, Urushibara et al, en los cuales se obtienen resultados de resistividad vs temperatura para diferentes valores de x , diagrama de fases, y temperatura vs resistividad bajo diferentes campos magnéticos [28] [29].

Por otro lado, la ferroelectricidad como tal fue descubierta en 1921, siendo la Sal de Rochelle el primer material que exhibió propiedades como: la polarización espontánea al enfriarse por debajo de la temperatura de Curie, lazos de histéresis y dominios ferroeléctricos. La aparición en escena del titanato de bario (1950), dio como resultado un gran auge en la investigación de los materiales cerámicos ferroeléctricos basados en este compuesto, para aplicaciones como capacitores y transductores piezoeléctricos. Desde entonces otros materiales cerámicos con propiedades ferroeléctricas han sido descubiertos o desarrollados para una gran variedad de aplicaciones; entre ellos se tienen: titanato de plomo (PbTiO_3), titanato zirconato de plomo (PZT) y titanato zirconato de plomo lantano (PLZT).

El titanato zirconato de plomo $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ o (PZT) es una solución sólida de un ferroeléctrico PbTiO_3 y un antiferroeléctrico PbZrO_3 . Este compuesto es una cerámica piezoeléctrica ampliamente usada como sensor, actuador y transductor [23] [24] [25]. Se utiliza en dispositivos como: sondas en microscopía de fuerza atómica [30], microbombas y micromotores [31] [32] entre otros. Dado que además exhibe propiedades piroeléctricas, también está siendo usado para el diseño de detectores [33] [34] [35], sistemas de seguridad y sensores de gas.

Dada su alta polarización remanente y bajo campo despolarizante el PZT es un muy buen candidato para aplicaciones en películas delgadas, en la fabricación de memorias ferroeléctricas, presentándose por esta razón, un creciente interés en las técnicas que permitan la integración de películas ferroeléctricas en circuitos integrados sobre sustratos semiconductores [36] [37].

La gran mayoría de las técnicas de recubrimiento han sido utilizadas para la deposición de PZT en películas delgadas; deposición química en fase de vapor

metalorgánica (MOCVD), deposición química en solución (CSD), incluyendo variantes sol gel, descomposición metalorgánica y deposición por láser pulsado (PLD) [38] [39] [40] [41] [42] [43] [44] [45] [46] [47].

Las películas de PZT pueden crecerse a temperaturas más bajas, comparadas con las típicas temperaturas de sinterización de las cerámicas en bloque; lo anterior se debe a que las técnicas de crecimiento de películas delgadas requieren distancias de difusión mucho menores, lo que favorece una mezcla estequiométrica homogénea a nivel molecular. Sin embargo otras fases compiten con la estructura tipo perovskita, cuando no se pueda compensar desviaciones en la estequiometría, por la difusión local [31].

Para la mayoría de aplicaciones, el PZT debe crecerse sobre un electrodo, que obviamente no puede oxidarse o convertirse en aislante. Los materiales más usados para este propósito incluyen Pt, RuO₂, SrRuO₃ y (La,Sr)CoO₃ (estructura perovskita).

Es indiscutible el interés científico y tecnológico que despiertan estos dos compuestos PZT y LSMO, El primero como ya se ha dicho, el piezoléctrico por excelencia y el segundo ejemplo paradigmático de los sistema d electrones fuertemente correlacionados y las propiedades magnéticas y de transporte eléctrico ligadas a sus diversas fases. No es de extrañar que en la búsqueda de compuestos que posean simultáneamente comportamiento como ferroeléctricos y ferromagnéticos, se haya explorado la posibilidad de construir heteroestructuras nanométricas de estos dos materiales. A este respecto, se ha reportado el uso de la técnica de laser pulsado para el crecimiento de películas PZT/LSMO en el estudio de la CMR de la manganita LSMO [48].

Jia-Mian Hu et al (2011) realizaron un estudio fenomenológico sobre el control de la magnetización a través de la modulación del voltaje, en heteroestructuras FM/FE, entre los que se incluían el LSMO y el PZT. Se consideran en este reporte dos mecanismos para explicar el acople magnetoeléctrico (ME), uno debido a las cargas y el otro debido a los esfuerzos en las interfases. Se concluye en este estudio que ambos mecanismos no funcionan en forma independiente, sino que coexisten e interactúan en estas estructuras, con una alta dependencia del espesor de las películas [49] [93].

Varios experimentos sobre heteroestructuras en bicapas delgadas de LSMO/PZT, se han llevado a cabo para el estudio de los gradientes de magnetización que aparecen por la aplicación de campos eléctricos Molegraaf [50] (2009), Vaz [51] (2011), Leufke [52] (2013), Balachandran [53] (2015) y Li [54] (2016). Dichos cambios en la magnetización se han asignado mayormente a un efecto de acumulación de carga en la interfase entre los dos materiales, por apantallamiento de la polarización eléctrica presente en el compuesto ferroeléctrico PZT. Se encontró, como la migración de carga desde la manganita hacia la interfase, puede asimilarse a un cambio en el dopaje de la misma, que puede ir acompañada a su vez de cambios en el tipo de interacción magnética entre átomos de Mn.

Para el estudio teórico de estas películas delgadas, ordenadas en monocapas, bicapas u otros ordenamientos, se hace muy importante toda la información experimental, pero es igualmente importante, el establecer modelos físicos a los fenómenos observados, que puedan a su vez ser plasmados en modelos matemáticos fiables. Lo anterior permite un acercamiento verdadero al entendimiento del problema bajo estudio.

En el caso de sistemas ferromagnéticos (o ferroeléctricos), el sistema considerado puede tomar distintas configuraciones dictadas por la posición y el momento magnético (o desplazamiento eléctrico). El conjunto de todos los posibles estados del sistema recibe el nombre de espacio de fases.

El método de simulación Monte Carlo (MC) permite explorar el espacio de fases del sistema realizando un muestreo a través de la generación de números aleatorios, para calcular promedios estadísticos sobre los observables de interés; lo anterior, teniendo en cuenta las fluctuaciones estadísticas y sus efectos en tales sistemas.

El método MC aplicado a modelos teóricos como el de Ising o el de Heisenberg, ha sido utilizado con éxito para el estudio de sistemas magnéticos, dando pautas sobre fenómenos aún no completamente explicados, como el *Exchange Bias*.

En 1974 K Binder [55] estudió mediante este método la magnetización promedio de películas delgadas en función del espesor, realizando además un estudio sobre el efecto de tamaño y leyes de escalamiento.

En 1985 K. Binder y D. P. Landau emplearon el algoritmo MC sobre redes cúbicas tipo Ising, en geometría de películas delgadas considerando interacciones de intercambio entre vecinos FM y AFM entre los espines [56].

Mazo-Zuluaga y J. Restrepo en 2006 llevaron a cabo estudios de propiedades magnéticas de películas delgadas ferromagnéticas por medio del método de Monte Carlo y el modelo Ising. Para películas de dimensiones $L_x L_y L_z$ con condiciones de frontera semi-periódicas. Variando el espesor de las películas (número de monocapas), se calcularon la magnetización por espín, la susceptibilidad magnética y el cumulante de cuarto orden de la magnetización en función de la temperatura. Teniendo en cuenta lo anterior, fue posible identificar una dependencia de la ley de potencia de la temperatura crítica con el espesor de las películas delgadas [57].

L. Marín et al. realizaron un estudio experimental (2008) de las bicapas $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ para determinar la influencia del espesor relativo de cada fase en sus propiedades magnéticas, específicamente, ciclos de histéresis isotérmicos y magnetización en función de la temperatura, en condición de campo aplicado cero. Sus resultados muestran que las propiedades magnéticas de la capa ferromagnética están fuertemente influenciadas por la presencia de la interfase ferro-antiferro y del espesor relativo de las fases. La influencia es mayor a medida que el espesor de la capa ferromagnética sea proporcionalmente menor que el de la capa antiferromagnética [48].

P. Cossio y J. Restrepo [58] reportan el uso del método MC para el estudio del comportamiento histerético, de una bicapa formada por una capa ferromagnética y otra antiferromagnética con estructura cúbica simple. En la interfase entre los dos subsistemas se emplean dos integrales de intercambio diferentes para representar la interacción entre cada una de las subredes siguiendo el modelo de Lederman-Ramírez-Kiwi. Sus resultados son acordes con otros experimentales.

En 2009 E. Restrepo-Parra et al. realizaron simulaciones para estudiar el *Exchange Bias* en películas FM/AFM, utilizando el modelo clásico de Heisenberg. En este trabajo se muestra cómo el efecto aumenta en la medida que disminuye el número de capas ferro, mientras el campo coercitivo se ve

disminuido. Concluyen anotando que la capa AFM no produce un efecto considerable en los ciclos de histéresis, contrario a la capa FM. Sus resultados son consistentes con otros reportes [59].

En 2011 E. Restrepo-Parra et al., realizaron un estudio de simulación MC sobre un sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ reportando su diagrama de fase, el cual concuerda con los reportados experimentalmente [60].

Los trabajos sobre simulación Monte Carlo mencionados anteriormente sirven de base para la formulación e implementación de los modelos propios de esta tesis.

Capítulo 2

2. Base Teórica

2.1. Transiciones de Fase

Entendemos como fase una porción de materia con propiedades homogéneas, es decir, que no dependen de la posición (Eventualmente, algunas propiedades intensivas como la presión o la densidad podrían variar continuamente con las coordenadas). La materia puede encontrarse en una gran variedad de fases, siendo las más conocidas las asociadas con los estados de agregación (sólidos, líquidos y gases) como también las fases relacionadas con el ordenamiento de los momentos magnéticos o desplazamientos eléctricos que pueden darse en ciertos compuestos (fases ferroléctrica, paraeléctrica, ferromagnética, paramagnética, antiferromagnética entre otras), siendo estas últimas las que consideraremos a lo largo de este trabajo.

Ciertos cambios en las propiedades de un sistema (presión, temperatura, volumen, etc.) pueden dar lugar a que el sistema pase de una fase a otra, en lo que se conoce como transición de fase. El fenómeno de las transiciones de fase tiene un rol que involucra todo nuestro entorno, desde las transiciones que sufre el agua como elemento de vida y regulador de innumerables sistemas físicos y biológicos, hasta las exhibidas por ciertos metales y semiconductores, que hicieron posible la explosión tecnológica de los últimos tiempos.

Dichas transiciones se clasifican según el criterio de Ehrenfest que establece el orden de la transición como la derivada discontinua de menor orden de la energía libre. Las transiciones más observadas y estudiadas han sido las de primer y segundo orden. Las de primer orden involucran un calor latente durante la transición y reflejan a menudo profundos cambios a nivel molecular. Las transiciones de segundo orden se presenta un rompimiento en la continuidad de la velocidad de cambio de algún observable (magnetización por ejemplo) del sistema a pesar de que el observable en si cambia de manera continua. El ejemplo clásico de una transición de fase de primer orden es la experimentada por el agua al pasar de su fase sólida a la líquida, mientras que entre las transiciones de segundo orden puede mencionarse la sufrida por el hierro al pasar de una fase ferroeléctrica a una antiferroeléctrica. En esta última, la discontinuidad aparece en la susceptibilidad magnética del sistema. Mientras que, para $T = T_c$, esta variable no es continua, la magnetización como variable si lo es. Esta transición marca el paso desde un estado ordenado en la magnetización para $T < T_c$ en la cual se presenta una magnetización espontánea a campo cero, hasta un estado de desorden magnético para $T > T_c$ [61] [62].

El parámetro de orden en una transición es una cantidad física que es cero para $T > T_c$ y se comporta como una función suave y continua para $T < T_c$. Por ejemplo, en una transición de fase ferromagnética a fase paramagnética, el parámetro de orden es la magnetización, que es cero o aproximadamente cero a temperaturas elevadas $T > T_c$ y aumenta su valor hasta una magnetización máxima al enfriarse por debajo de T_c .

Cuando el sistema es enfriado desde una temperatura alta hasta la temperatura crítica del sistema, T_c , se rompe la simetría del parámetro de orden a expensas de una disminución en la energía libre. En los sistemas que se estudiarán en este trabajo se tomará como parámetros de orden la magnetización y la polarización eléctrica.

En la Figura 2.1 se observan curvas características para las transiciones de primer y segundo orden. Las curvas mostradas muestran una temperatura crítica muy definida, lo cual se cumple en general, para materiales homogéneos y bajos campos. Para materiales ferromagnéticos (o ferroeléctricos) con cierto grado de inhomogeneidad o sometidos a campos magnéticos o eléctricos), la transición se hace menos definida y ocurre de manera gradual en un intervalo de temperaturas conocido como región crítica (Figura 2.2). Entre mayor sea la

falta de homogeneidad o el campo externo, mayor será el intervalo para la región crítica [63] [64].

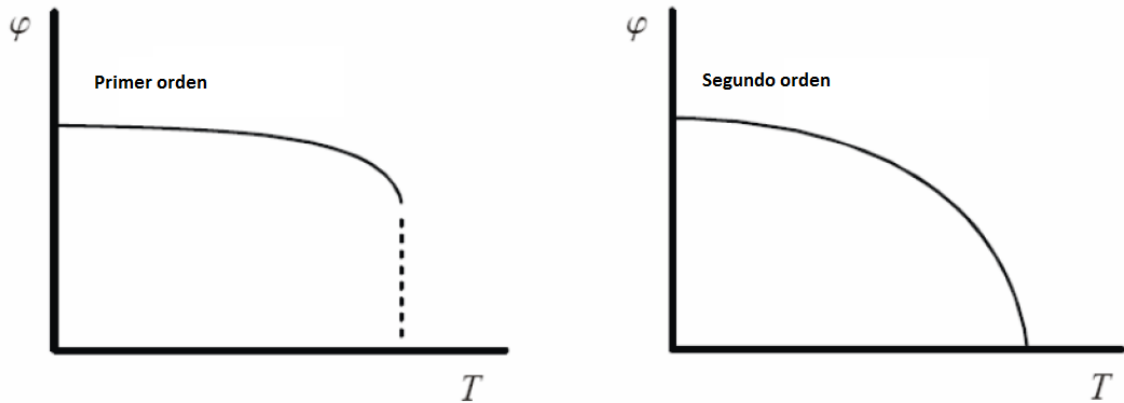


Figura 2.1. Transiciones de fase de primer y segundo orden (tomado de [65])

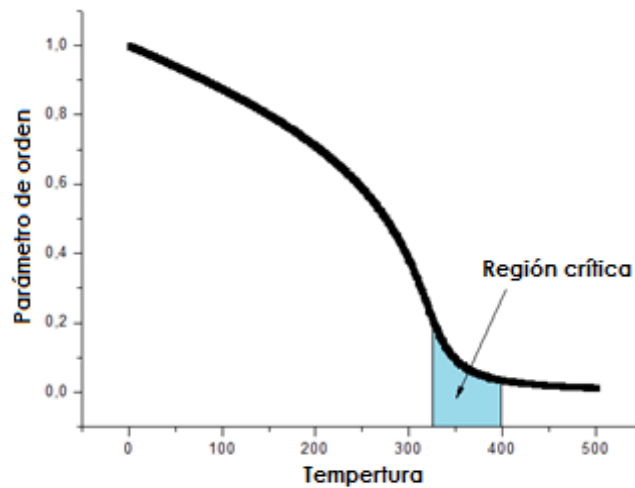


Figura 2.2. Región crítica en un material inhomogéneo o sometido a campo externo

2.2.Exponentes Críticos

Cuando se plantea el problema de modelar el comportamiento de una magnitud física f en cercanías de la temperatura crítica T_c , se acostumbra el uso de la temperatura reducida

$$\tau = \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right), \quad 2.1$$

Que se hace cero justo en la transición de fase. Si se define el exponente crítico k mediante

$$k = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\ln(f(\tau))}{\ln(\tau)}, \quad 2.2$$

Se observa que una función f que satisface este límite es:

$$f(\tau) = A\tau^k(1 + B_1\tau + B_2\tau^2 + \dots), \quad 2.3$$

Lo que define el comportamiento asintótico de f para τ en cercanías de cero.

Tomando el cociente $t = \frac{T}{T_c}$, y considerando lo anterior, pueden definirse los siguientes exponentes críticos γ y β para las propiedades de magnetización espontánea, susceptibilidad inicial y calor específico respectivamente [62] [66]:

- **Magnetización espontánea** para $T < T_c$

$$M = M_0(1 - t)^\beta \quad 2.4$$

- **Susceptibilidad inicial**

$$\chi = \frac{M_0}{H_0}(t - 1)^{-\gamma} \quad 2.5$$

- **Calor específico**

$$C_p = C_0(1 - t)^{-\alpha} \quad 2.6$$

Donde los subíndices cero denotan el estado para $T = 0$.

La determinación de estos exponentes críticos fija el comportamiento magnético del sistema, por lo que resulta importante, identificar si el modelo propuesto da lugar a exponentes críticos coherentes con los reportados experimentalmente. El valor de los exponentes puede variar de acuerdo al tamaño de la región crítica y solo se cumplen para valores de T cercanos a la temperatura crítica del material. Los valores experimentales reportados para compuestos magnéticos son aproximadamente $\beta = 1/3$ y $\lambda = 4/3$, mientras que los predichos por la teoría del campo medio de Landau son $\beta = 1/2$ y $\lambda = 1$. Lo anterior implica que son necesarias consideraciones adicionales a las interacciones de largo alcance para lograr una mejor descripción del fenómeno en cuestión. Por otra parte, mejores aproximaciones $\beta = 0.345$ y $\lambda = 1.3$ se han obtenido utilizando un Hamiltoniano tipo Heisenberg. En la Tabla 2.1 se resumen algunos valores de valores críticos para algunos sistemas reales y modelos teóricos).

Sistema	α'	β	γ'	ν'	α	γ	ν
Sistemas magnéticos							
<i>Ni</i>	-0.3	0.42			0	1.35	
<i>EuS</i>	-0.15	0.33			0.05		
<i>CrBr₃</i>		0.368				1.215	
Modelos resueltos							
Clásico	0	½	1	½	0	1	½
Modelo Esférico (d=3)		½			-1	2	1
Modelo Ising (d=2)	0	1/8	~7/4	1	0	~7/4	1
Aproximaciones							
Modelo Ising(d=3)	~1/8		~5/4				
Modelo Heisemberg		~0.345			~-0.1	~1.4	~0.70

Tabla 2.1. Valores de exponentes críticos para algunos sistemas magnéticos y sistemas resueltos (tomado de [67] [68])

Los valores de β correspondientes a la manganita LSMO están sujetos aún a mucha controversia, según se evidencia en los reportes que se muestran en la Tabla 2.2. La calidad del cristal, su composición química e incluso el rango de temperatura escogido para el ajuste pueden tener efectos apreciables en este exponente crítico. En heteroestructuras LSMO/BTO de bicapas delgadas, se ha observado además como el cambio de polarización eléctrica en el material ferroeléctrico induce cambios en la magnetización y en el valor de β . Este exponente decrece con el aumento de la magnetización, lo cual corresponde a una polarización ferroeléctrica apuntando hacia afuera de la interfase FE/FM y a una mayor proporción de huecos en el LSMO (ver Figura 2.3) [69].

LSMO	Tipo de película	Método empleado	β
$La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$	Película delgada	Magnetización en depleción	0.43 [69]
$La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$	Película delgada	Magnetización en acumulación	0.48 [69]
$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	En bloque (bulk)	Magnetización	0.37 [70]
$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	En bloque (bulk)	Neutron scattering	0.295 [71]
$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	En bloque (bulk)	Absorción de microondas	0.45 [72]
$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	En bloque (bulk)	magnetización	0.45 [73]
$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$	En bloque (bulk)	Antiresonancia ferromagnética	0.45 [74]
Campo medio		Teórica	0.5 [75] [70]

3D Heisenberg		Teórica	0.365 [75] [70]
---------------	--	---------	-----------------

Tabla 2.2. Exponentes críticos experimentales para la manganita LSMO. Se reportan igualmente aproximaciones teóricas clásicas. Tomada y adaptada de [64]



Figura 2.3. Bicapa delgada de LSMO/BTO sobre un sustrato de STO (Tomada de [69])

2.3. Magnetismo

Un aspecto fundamental en la formulación de modelos para las manganitas es el concepto de magnetismo, el cual debe ser entendido desde el conocimiento de los campos magnéticos y eléctricos y las relaciones entre ellos, que se expresan en las ecuaciones de Maxwell [76], mostradas en las ecuaciones 2.7.

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad \text{Ley de Faraday}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad \nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \text{ Ley de Gauss para el campo eléctrico} \quad 2.7$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad \text{Ley de Gauss para el campo magnético}$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \partial \mathbf{D} / \partial t \quad \text{Ley de Ampere}$$

Donde \mathbf{D} y \mathbf{B} son las densidades de flujo eléctrico y magnético, ρ es la densidad de carga, \mathbf{E} es el campo eléctrico, \mathbf{H} el campo magnético y \mathbf{J} la densidad de corriente. En el caso en que los campos magnéticos sean cuasi-estáticos, que no existan corrientes atravesando la muestra o campos eléctricos, las derivadas temporales y campos eléctricos pueden ser omitidos, dando lugar a solo dos ecuaciones restantes, como se muestra en la ecuación 2.8.

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad \nabla \times \mathbf{H} = 0 \quad 2.8$$

En términos de los vectores \mathbf{B} y \mathbf{H} se tiene:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad 2.9$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_a + \mathbf{H}_{dip}$$

Donde $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$ es la permeabilidad magnética del vacío ($\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{N/A}^2$), \mathbf{M} es la magnetización del material y \mathbf{H} ha sido escrito como la suma de dos contribuciones, el campo externo aplicado \mathbf{H}_a y el campo demagnetizante \mathbf{H}_{dip} , debido a la presencia del material.

Según sea la respuesta en presencia de un campo magnético, los materiales magnéticos pueden clasificarse en diamagnéticos, paramagnéticos y magnéticos permanentes. Los materiales diamagnéticos y paramagnéticos tienen una respuesta lineal respecto al campo externo.

$$\mathbf{M} = \chi\mathbf{H}, \quad 2.10$$

\mathbf{M} es el momento intrínseco del material y χ su susceptibilidad. En este tipo de materiales, la inducción magnética es proporcional a \mathbf{H}

$$\mathbf{B} = \mu_0(1 + \chi)\mathbf{H}. \quad 2.11$$

En los materiales diamagnéticos, el campo magnético externo induce un campo magnético interno en sentido opuesto ($\chi < 0$). El diamagnetismo es un efecto débil presente en todos los materiales; en algunos, su efecto es más notorio, por ejemplo cobre, bismuto, hidrógeno entre otros. En contraste, los materiales paramagnéticos ($\chi > 0$) generan un campo magnético interno en la misma dirección del campo magnético externo, es decir su efecto se hace más fuerte. Son ejemplos de estos materiales el magnesio, paladio y el titanio.

Entre los materiales magnéticos permanentes se tienen, entre otros, a los ferromagnéticos y antiferromagnéticos. A diferencia de los materiales diamagnéticos y paramagnéticos, los materiales ferromagnéticos no obedecen la ecuación 2.10 [77]. Un efecto notable es que estos materiales conservan un campo magnético interno, aún en ausencia de campo externo.

El magnetismo es un fenómeno mecánico cuántico que surge por el momento angular orbital de los electrones en torno al núcleo, los espines de los electrones y núcleos, además del cambio en el momento angular originado por la presencia de un campo magnético aplicado al material [78]. El momento magnético es la cantidad fundamental que describe las propiedades magnéticas y está dada en términos del magnetón de Bohr.

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 5,7884 \times 10^{-2} \text{ meV/T} \quad 2.12$$

$e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$ es la carga del electrón, $m_e = 2,109 \times 10^{-31} \text{ Kg}$ la masa del electrón y $\hbar = 1,0546 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ es la constante de Planck dividida por 2π .

En un modelo simple, se considera que los átomos o moléculas de un material ferromagnético tienen asociados momentos magnéticos permanentes. En el caso de los materiales ferromagnéticos, algunos de sus orbitales atómicos externos poseen energías que difieren según sea la orientación del espín. Lo anterior origina estados de mínima energía que favorecen el exceso de electrones, con momentos magnéticos apuntando hacia cierta dirección. Es este exceso de electrones promediado sobre todo el material ferromagnético el responsable de una magnetización espontánea, aún en ausencia de campo externo.

Diversas aplicaciones tecnológicas han llamado la atención sobre las propiedades magnéticas y de transporte en películas delgadas de materiales magnéticos [79]. Algunos fenómenos interesantes incluyen la magnetorresistencia gigante y colosal, las transiciones de reorientación que se manifiestan al aumentar la temperatura [80] [81] [82] o al variar el espesor de la película [80] [83] [84] y los patrones magnéticos que se originan por la anisotropía perpendicular a la película y la competencia entre las interacciones de corto y largo alcance a nivel microscópico propias de estos materiales [85].

Algunas técnicas de microscopía como: microscopía de fuerza magnética (MFM), microscopía de fuerza atómica (AFM) o SEMPA (microscopía de barrido electrónico con análisis de polarización) han permitido establecer que las estructuras magnéticas que se forman en las películas delgadas están fuertemente influenciadas por la historia magnética de la muestra [85]. Los patrones que se exhiben pueden incluir franjas laberínticas con polarización perpendicular al plano, vórtices en el plano o estructuras en forma de burbujas. [86] [87] [88]. La mayoría de estas muestras experimentales estudiadas son películas magnéticas delgadas epitaxiales con espesores entre 10-500 nm [88] [89] [90] [91].

Modelos teóricos realistas de estas estructuras han sido representados mediante arreglos bidimensionales de espines [85] [92]. Siendo el consenso general, el que en los sistemas simulados debe incluirse, como mínimo, la

interacción de intercambio, la anisotropía magnetocristalina y la interacción dipolar responsable del acople de largo alcance entre los momentos magnéticos.

2.4. Contribuciones a la Energía de un Material Ferromagnético

En el presente trabajo se tendrán en cuenta las siguientes energías de interacción para la construcción del Hamiltoniano del sistema.

2.4.1. Energía de Intercambio

Esta energía se debe principalmente a la interacción de intercambio entre momentos magnéticos. Es un efecto cuántico que surge del traslape de las funciones de onda vecinas entre los átomos del material. Para un par de átomos vecinos con espines S_i y S_j , la energía de interacción (*Exchange*) está dada como [62].

$$H_{ex} = -J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad 2.13$$

Donde J_{ij} es la constante de acoplamiento entre espines vecinos y está definida por las integrales de intercambio entre las funciones de onda de los átomos i y j [19] [56]. Esta es una interacción de corto alcance que actúa principalmente entre primeros vecinos, siendo por lo general despreciables las contribuciones más lejanas. Para un material ferromagnético $J > 0$, lo cual implica que la energía debida a esta contribución será mínima cuando los momentos magnéticos se encuentren todos alineados en la misma dirección. De otro lado, en un material antiferromagnético $J < 0$, lo que indica que el mínimo de la energía de interacción se alcanza cuando los momentos magnéticos se encuentran alineados en forma antiparalela.

2.4.2. Energía de Zeeman

Es la energía potencial de un momento magnético μ_m inmerso en un campo magnético externo \mathbf{B} y está dada por la ecuación 2.14.

$$H_z = -\mu_m \cdot \mathbf{B}. \quad 2.14$$

Donde $\mu_m = g\mu_B S$, $g = 2,0023 \approx 2$ es el factor de Landée, μ_B es el magnetón de Bohr y S es el momento angular total. Se deduce que en un material ferromagnético, la energía de Zeeman alcanza un valor mínimo cuando los

momentos magnéticos del mismo estén todos alineados en la dirección del campo magnético.

2.4.3. Energía de Interacción Dipolar

Los momentos magnéticos también pueden interactuar entre ellos mismos a distancias mayores. La interacción dipolar magnética entre dos momentos magnéticos \vec{S}_i y \vec{S}_j separados por el vector \vec{r}_{ij} viene dada por la ecuación 2.15.

$$H_{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\vec{S}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{S}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right] \quad 2.15$$

Para el cálculo de la interacción dipolar en una muestra, debe tenerse en cuenta que es una interacción de largo alcance e incluye todas las interacciones entre todos los pares de momentos magnéticos. Lo anterior implica una gran exigencia computacional y el planteamiento de algoritmos y simplificaciones que disminuyan el tiempo del proceso (Radios de corte, Sumas de Ewald, Multipolo rápido o Métodos híbridos) [62].

2.4.4. Energía de Anisotropía

Como ya se ha dicho antes, un material ferromagnético conserva un campo magnético interno aún después de haber retirado el campo magnético externo. Este efecto no podría tener lugar si solo actuara la interacción de intercambio, ya que esta es completamente isotrópica. Existe otra contribución a la energía que depende de la dirección de la magnetización respecto a los ejes cristalográficos del material, la cual es conocida como energía de anisotropía.

Según su origen, esta anisotropía se clasifica como magnetocristalina, de forma, magnetoelástica, inducida (por recocido o deformaciones plásticas) y de intercambio.

La anisotropía magnetocristalina es la única intrínseca del material, las demás están relacionadas con factores externos al material como son los tratamientos, tensiones con los sustratos, geometría entre otras.

En las manganitas, entre ellas el LSMO, se ha identificado la presencia de anisotropías magnetocristalinas [93]. Este efecto está asociado a interacciones espín orbita en combinación con un acople entre los orbitales atómicos y el campo cristalino [94].

Si un material presenta un campo cristalino de baja simetría (anisotrópico) y los electrones de valencia de los átomos contenidos en él tienen simetría esférica, entonces dicho campo no tendrá efecto sobre ellos; sin embargo, si los electrones de valencia tienen una distribución de carga anisotrópica, serán afectados por el campo cristalino y tenderán a alinearse respecto a una dirección preferencial. Este acople red-órbita es fuerte en las manganitas (orbitales 3d en un entorno octaédrico).

En estos materiales, los orbitales d de los átomos de manganeso, están formados por lóbulos y se dividen en orbitales t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) que se orientan entre los ejes x, y y z (con sus lóbulos a 45° respecto a los ejes); y los orbitales e_g (d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$) que se orientan a lo largo de los ejes coordenados, como se presenta en la Figura 2.4 y Figura 2.5, se puede observar que el orbital d_{xy} presenta menor superposición con los orbitales vecinos, comparado con el orbital $d_{x^2-y^2}$, y por lo tanto poseerá una energía electrostática menor. Como resultado, cuando se trata de un ordenamiento con simetría tipo octaédrica, se presenta un rompimiento de la degeneración de los cinco orbitales d , con la disminución en la energía de los orbitales t_{2g} respecto a los e_g [95] [23] [96].

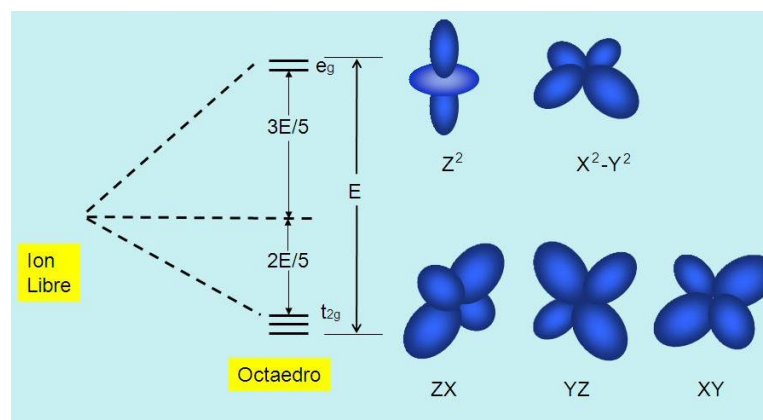


Figura 2.4. Efecto del campo cristalino octaédrico en los estados de transición del átomo metálico (cortesía de [23]).

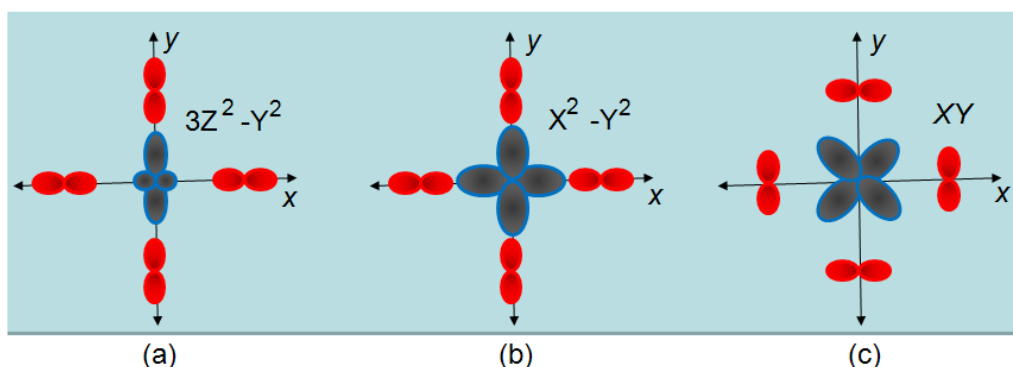


Figura 2.5. Representación esquemática de un plano base octaédrica.

Se ilustran los orbitales p de los iones en las cuatro esquinas y los orbitales d correspondientes al átomo central, (a y b) simetría e_g y (c) simetría t_{2g} (cortesía de [23]).

Por otro lado, si existe un acoplamiento espín órbita no nulo ($\xi \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \neq 0$), el espín \mathbf{S} tendrá una orientación preferencial respecto a su momento angular orbital \mathbf{L} , no rotará libremente hacia la dirección del campo y deberá vencer la interacción $\xi \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$. De una manera similar, existe una interacción más débil entre el espín del electrón y su momento orbital angular que el espín del electrón debe vencer para alinearse con el campo. Por lo anterior, pueden existir direcciones (ejes) en las cuales sea más fácil (difícil) magnetizar el material.

En el caso de películas delgadas, la anisotropía de forma tiende a confinar la magnetización en el plano de la muestra, disminuyendo de esta manera la energía magnetoestática [97].

Las tensiones y defectos generados en la interfaz con el sustrato suelen dar lugar a términos de anisotropía uniaxial con ejes paralelos a la normal de la muestra, que pueden ser ejes fáciles o difíciles. En la manganita LSMO se ha encontrado, no solamente que la magnitud de las constantes de anisotropía sino también el signo de las mismas, depende fuertemente del sustrato utilizado y de la forma en que la película relaja las tensiones en la interfaz. Un elemento importante en la generación de las tensiones es la diferencia entre las constantes de red del sustrato y el material.

En cristales con anisotropía uniaxial (un solo eje fácil de magnetización) esta anisotropía magnetocristalina da lugar a una densidad de energía de anisotropía unidireccional [98]. El aporte a la energía libre del sistema magnético debido a una anisotropía uniaxial en la dirección z puede expresarse como [99] [100].

$$H_{\text{anis-uniaxial}} = K_{u0} + K_{u1} \sin^2 \theta + K_{u2} \sin^4 \theta + \dots, \quad 2.16$$

donde $K_{u0}, K_{u1}, K_{u2}, \dots$ son las constantes de anisotropía magnetocristalina, que dependen de la temperatura, y θ es el ángulo entre la magnetización y el eje fácil del material. Este tipo de anisotropía tiene lugar en cristales hexagonales, donde el eje fácil resulta ser el eje principal a lo largo del cual se extiende la estructura hexagonal. Si el signo de las constantes K_{ui} es negativo, entonces el eje z será un eje difícil (eje duro) y xy un plano fácil de magnetización. Esta

simetría uniaxial será tenida en cuenta en la formulación del Hamiltoniano para el presente trabajo.

2.5. Estructura de las Perovskitas

Las perovskitas son óxidos mixtos con estequiometría ABO_3 . Una de las características distintivas de las perovskitas respecto de otras familias de óxidos es la gran variedad de sustituciones que puede aceptar su estructura cristalográfica. El Ba, el K y los lantánidos son ejemplos de los aproximadamente 25 elementos que pueden ocupar la posición A. Por otra parte, se conocen casi 50 elementos de la tabla periódica capaces de ocupar el sitio B. En la Figura 2.6 se muestra la estructura cúbica ideal (grupo espacial $Pm3m$) de un óxido con estructura de perovskita [101] [102].

2.6. Estructura de las Manganitas

Las manganitas son compuestos con estructura cúbica tipo perovskita. Según Jonker y Van Santen, el término manganita inicialmente se aplicaba solo a los compuestos que contuvieran iones de manganeso tetravalentes Mn^{4+} ; sin embargo, por facilidad, ellos aclararon que se podría utilizar el término manganita para compuestos que contengan manganeso trivalente o tetravalente indiscriminadamente. Los sitios A son iones que pueden ser metales de tierras raras y/o tierras alcalinas, tales como Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} y La^{3+} entre otros, los sitios B son los iones de Mn^{3+} y Mn^{4+} y los sitios O son los iones O^{2-} [103].

El $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSMO) es uno de los compuestos pertenecientes a la familia de las manganitas más estudiados. Una de las razones para esta popularidad es su conocido efecto de MR, con mayores temperaturas críticas que en otras manganitas y la posibilidad de analizar el compuesto para todo el rango de concentraciones de Sr. En el compuesto $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ el manganeso se encuentra en forma trivalente y tetravalente $Mn^{3+_{1-x}}$, Mn^{4+_x} .

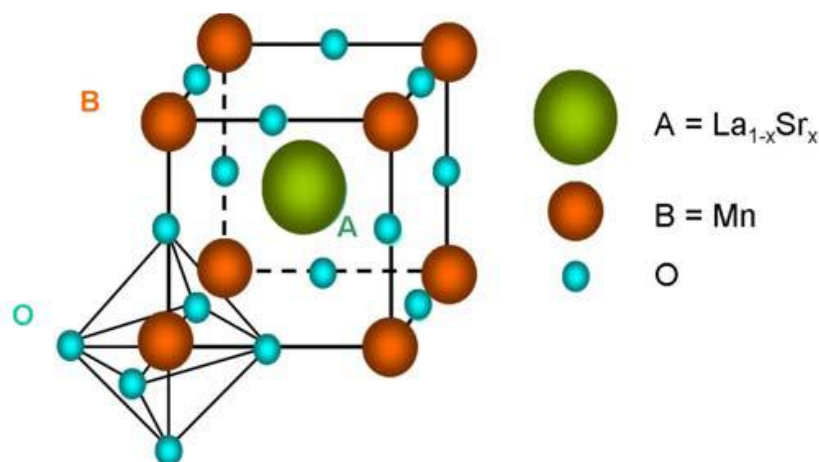


Figura 2.6: Estructura cristalográfica tipo perovskita

Aunque a altas temperaturas se suele presentar la estructura cúbica para las perovskitas ABO_3 , por debajo de la temperatura crítica, aparecen distorsiones, debidas fundamentalmente a que los compuestos ABO_3 sufren transiciones estructurales; por ejemplo de cúbica a romboédrica o de cúbica a tetragonal, que reducen su simetría por debajo de una cierta temperatura crítica. En general, en las perovskitas ABO_3 aparecen distorsiones debidas a: desplazamientos de los cationes de su posición de equilibrio, distorsión de los octaedros BO_6 o a un giro cooperativo de los octaedros BO_6 debido a un tamaño demasiado pequeño del catión A [101] [103]

2.7. Interacción de Doble Intercambio y Magnetorresistencia.

La manganita sin dopaje de ion divalente tipo $LaMnO_3$, presenta carácter aislante y antiferromagnético. Si se sustituyen una parte de los iones trivalentes de La^{3+} por iones divalentes Sr^{2+} se crean huecos, presentando metalicidad y ferromagnetismo. Al dopar la manganita $LaMnO_3$ sucede que, el Mn pasa de un estado de valencia Mn^{3+} , a un estado de valencia mixta del tipo Mn^{3+}/Mn^{4+} en un compuesto tipo $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. En este estado mixto de valencias, los huecos generados son los que permiten la conducción electrónica del sistema. Las propiedades magnéticas de las manganitas de valencia mixta son gobernadas por las interacciones de intercambio entre los iones de Mn. Estas interacciones se producen según el modelo de doble intercambio, a través de la transferencia de carga que se produce entre Mn^{3+} y Mn^{4+} , por medio del solapamiento de los orbitales d del Mn y los p del oxígeno. De este modo, los iones Mn cambian su

valencia con un salto de los electrones del Mn^{3+} al orbital p del O, y de este al orbital vacío del Mn^{4+} (ver Figura 2.7). Esta transferencia de carga sólo puede darse cuando los espines de los dos iones manganeso son paralelos, es decir, cuando existe un ordenamiento ferromagnético [14] [104] [48] [105] [101] [103].

Esta simple relación ilustra el origen de la magnetorresistencia observable en las manganitas de valencia mixta. Si se aplica un campo magnético lo suficientemente fuerte como para alinear los momentos magnéticos, la resistencia cae drásticamente (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).

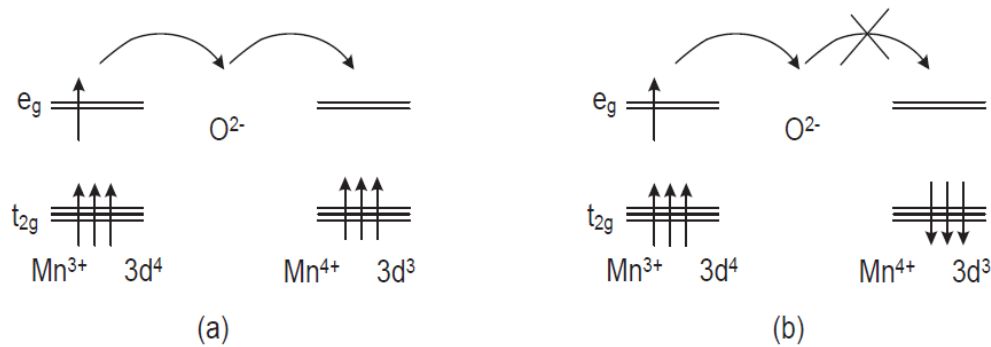


Figura 2.7. Mecanismo de doble intercambio de Zener

- (a) El mecanismo del doble intercambio favorece el movimiento de electrones itinerantes entre átomos de Mn utilizando como puente el anión O^{2-} cuando existe alineamiento ferromagnético entre los electrones t_{2g} . (b) El tránsito del electrón itinerante se ve restringido.

Para el presente trabajo, el modelo tiene en cuenta una interacción efectiva de salto o hopping de electrones entre niveles e_g de iones vecinos Mn, el cual se representa mediante una energía (t). Se considera que en este proceso, los electrones conservan su proyección de espín. Un electrón salta desde un ion Mn^{3+} a un átomo de oxígeno intermedio y de este salta un electrón a un ion vecino Mn^{4+} , de ahí el nombre de doble intercambio. Para su estudio, el sistema se considera como una red de sitios magnéticos con espín $S = 3/2$ junto con los electrones itinerantes e_g causantes del transporte eléctrico. El Hamiltoniano propuesto por Zener [14], tiene la forma

$$H = t \sum (C_i^\dagger C_j + C_i C_j^\dagger) - J_H \sum \sigma_i \cdot S_i \quad 2.17$$

El primer término representa el hopping del electrón e_g entre sitios vecinos y la sumatoria es sobre todos los pares (i, j) de primeros vecinos donde, $C_i^\dagger C_j + C_i C_j^\dagger$ son operadores de creación y destrucción. El segundo término representa el

acople del espín σ del electrón itinerante en el sitio i con el espín S del carozo iónico en este mismo sitio y la suma se da sobre todos los sitios i del sistema.

Anderson y Hasegawa [106] resolvieron este Hamiltoniano para el caso de dos iones Mn^{+3} y Mn^{+4} mediados por un O^{-2} , según una aproximación semiclásica, donde se consideran los momentos magnéticos S_i de espín $3/2$, como si fueran vectores en direcciones definidas del espacio. Estos autores mostraron que en este caso, se obtiene un Hamiltoniano efectivo como el mostrado en la ecuación

$$H = -t_{ij}((C_i^\dagger C_j + C_i C_j^\dagger), \quad 2.18$$

donde el *hopping* efectivo t_{ij} está dado por:

$$t_{ij} = t \cos\left(\frac{\theta_{ij}}{2}\right), \quad 2.19$$

θ_{ij} es el ángulo entre los momentos magnéticos de los iones i y j . Según esta aproximación, la probabilidad de salto será máxima cuando los momentos magnéticos estén alineados paralelamente y será mínima, cuando la alineación entre los iones vecinos sea antiparalela. Es decir, el orden ferromagnético (FM) favorece la movilidad de los electrones itinerantes. Aunque a bajos dopajes de la manganita se han reportado desviaciones o anomalías con respecto a este comportamiento, es sabido que al aumentar el dopaje estos efectos se aminoran. Según Furukawa [107] a dopajes $x \approx 1/3$, el material puede ser descrito correctamente en términos del mecanismo del doble intercambio, el cual permite reproducir la naturaleza metálica del LSMO a temperaturas mayores a la crítica.

2.8. Diagrama de Fases del LSMO

Las propiedades estructurales, magnéticas y eléctricas dependen del valor x (fracción de Sr^{3+} y por lo tanto también de Mn^{4+}). Urushibara et al [74] reportaron los diagramas de fase estructural, magnético y de transporte eléctrico para la manganita $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ en función de la cantidad de dopaje de ion divalente (Figura 2.8). La temperatura de Curie es la más alta de entre todas las manganitas $T_c \approx 370$ K para $x \approx 0.33$ [62].

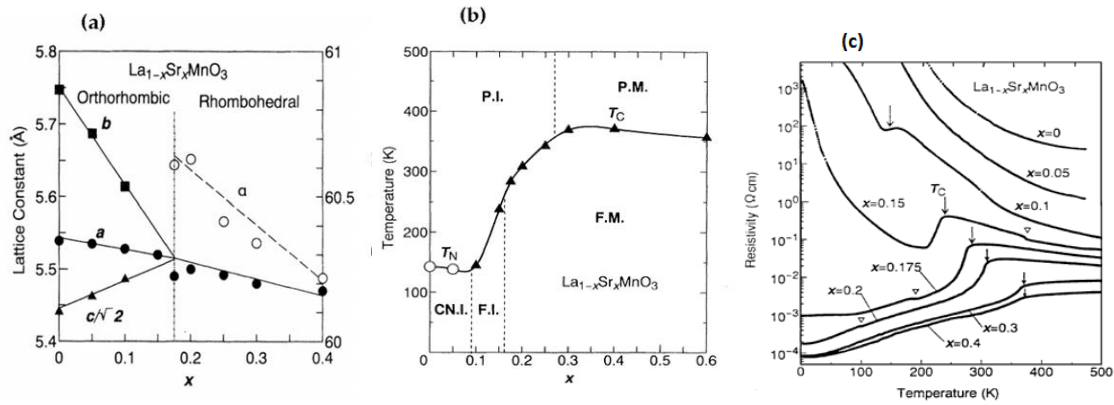


Figura 2.8. Diagramas de fases (a) estructural, (b) magnético y (c) eléctrico de capas finas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

[P.I: paramagnético aislante; P.M: paramagnético metálico; F.M: ferromagnético metálico; T_N : temperatura de Néel; C.N.I: aislante spin-canted; F.I: ferromagnético aislante; T_C : temperatura de Curie], tomado de [26].

De los diagramas anteriores, es de anotar la elevada temperatura crítica y el ferromagnetismo y la conductividad que exhibe la manganita LSMO en un rango amplio de x en el diagrama de fases a temperatura ambiente, lo que la hace de interés para actuales y potenciales aplicaciones en el diseño de dispositivos. En particular, para $x=0.33$ podemos ver que presenta estructura romboédrica y ferromagnetismo en un amplio intervalo de temperaturas.

No todo está dicho sobre las fases presentes en el LSMO muy en especial a bajos valores de x para las cuales todavía existe mucha discusión sobre la verdadera naturaleza del estado fundamental. En este extremo inferior de dopaje, el sistema estabiliza en un estado fundamental CI (canted insulating) donde el material presenta tanto propiedades antiferromagnéticas como ferromagnéticas. En el rango desde ~ 0.17 hasta ~ 0.5 el sistema se comporta como un ferromagneto metálico, es decir $d\rho/dT$ es positivo [108]. No obstante para temperaturas mayores a la crítica y dopajes menores a 0.26, el material es aislante mientras que para dopajes mayores es metálico, esta característica es algo intrigante ya que se esperaría un comportamiento metálico a alta temperatura como precursor de la fase FM metálica a baja temperatura [19]. Al aumentar el dopaje por encima de 0.5, aparece una fase AF (ferromagnética en planos y antiferromagnética entre planos). Se cree que en cada plano el orbital $x^2 - y^2$ tiene menor energía lo que produce un ordenamiento orbital uniforme. Es de anotar que en esta manganita no solo el espín y la carga juegan papel importante sino que también lo hace el ordenamiento de orbitales como se

evidencia en el comportamiento resistivo y magnetorresistivo del LSMO que se detalla a continuación.

2.9. Resistividad y Magnetorresistencia

La magnetorresistencia (MR), es el cambio en la resistencia eléctrica de un material conductor cuando éste se encuentra en presencia de un campo magnético externo. Mientras que en conductores no magnéticos, la MR se debe a la fuerza de Lorentz que un campo magnético ejerce sobre los electrones de conducción y el efecto que se genera es relativamente pequeño, en conductores magnéticos como Fe, Ni, Co y Mn, existe una contribución a la GMR debido a la polarización de los espines [109].

Para explicar la GMR se han propuesto varios modelos teóricos, en general basados en la dispersión dependiente del espín y/o en la dependencia de la estructura de bandas con respecto a la configuración magnética. De una manera simple, se puede asumir que los electrones están afectados por dos potenciales diferentes. Un potencial intrínseco, que se debe a la periodicidad de la red y un potencial extrínseco producido por los defectos que sirven como fuentes aleatorias de dispersión de los electrones de conducción. El potencial intrínseco puede ser representado por un potencial de Kronig-Penney, en el que la altura de la barrera es diferente para el canal de espines hacia arriba y hacia abajo, si se pensara en un modelo de Ising. Los potenciales de dispersión o extrínsecos aleatorios se asocian con defectos (impurezas, defectos estructurales y rugosidad entre capas) [110].

Uno de los modelos más empleados define la resistividad como el valor de un tiempo de espera por la longitud del sistema, en el que el electrón se puede desplazar sin obstáculos en un clúster de igual orientación espinorial, y tiene una probabilidad p , tipo túnel, de pasar a un clúster de diferente orientación [60].

El desorden de espín a escala atómica incrementa la resistividad de materiales FM. En el caso de multicapas magnéticas, la resistencia puede disminuir a menos de la mitad de su valor original cuando se aplica un campo magnético. Este efecto es conocido con el nombre de magnetorresistencia gigante. El efecto GMR se presenta en una gran variedad de superredes o nanoestructuras de diversos materiales magnéticos. La observación original de GMR fue llevada a

cabo en “sandwich” cristalinos de superredes de Fe/Cr con orientación (100) crecidas por epitaxia de haces moleculares MBE. En este sistema se encontró que en campo magnético aplicado cero, la magnetización de capas de Fe se alinea antiferromagnéticamente para ciertos espesores de la capa de Cr; cuando se aplica un campo magnético, los momentos magnéticos de las capas se alinean paralelamente unos a otros. Este ordenamiento da como resultado que la resistencia de estas estructuras sea fuertemente dependiente del campo magnético aplicado, siendo más alta cuando las capas FM de Fe se alinean antiparalelamente. La MR de tales estructuras es mucho mayor que la MR intrínseca de las capas de Fe y se incrementa con la disminución de la temperatura [109]. La aplicación de campos magnéticos externos al material LSMO produce comportamientos bien interesantes. En la Figura 2.9 se aprecia el comportamiento de la resistividad con la temperatura para diferentes dopajes de la manganita LSMO. Aunque las curvas de magnetización son prácticamente las mismas, las curvas de resistividad difieren notablemente; estas pueden corresponder a comportamientos aislantes o metálicos [19]. A dopajes bajos (bajas temperaturas críticas), el pico en la resistividad cambia rápidamente con la aplicación del campo, lo que marca la esencia del gran efecto MR que ha impulsado la investigación en manganitas (Figura 2.10). Aunque el efecto no es tan dramático como en otras manganitas con ancho de banda baja, el efecto es cualitativamente el mismo [19].

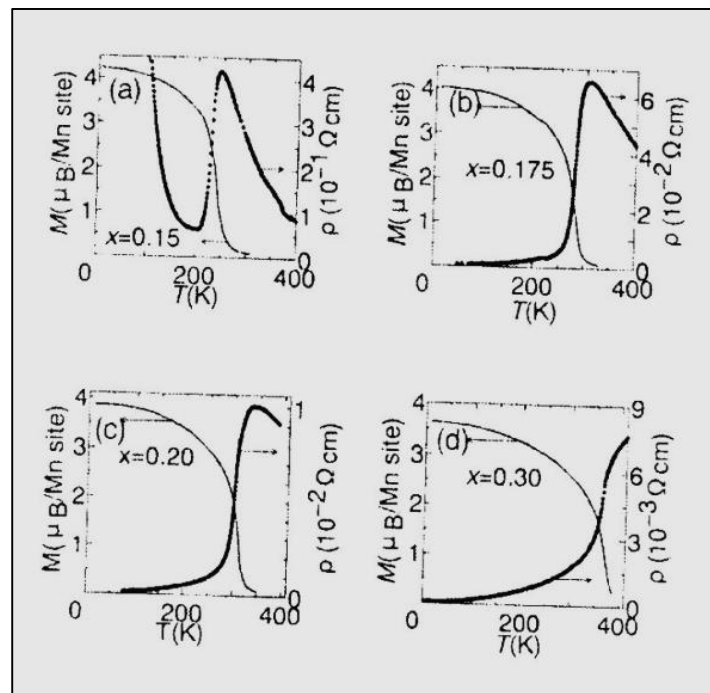


Figura 2.9. Comportamiento de la resistividad con la temperatura para diferentes dopajes de la manganita LSMO en un campo de 0.5 T. Tomado de [26].

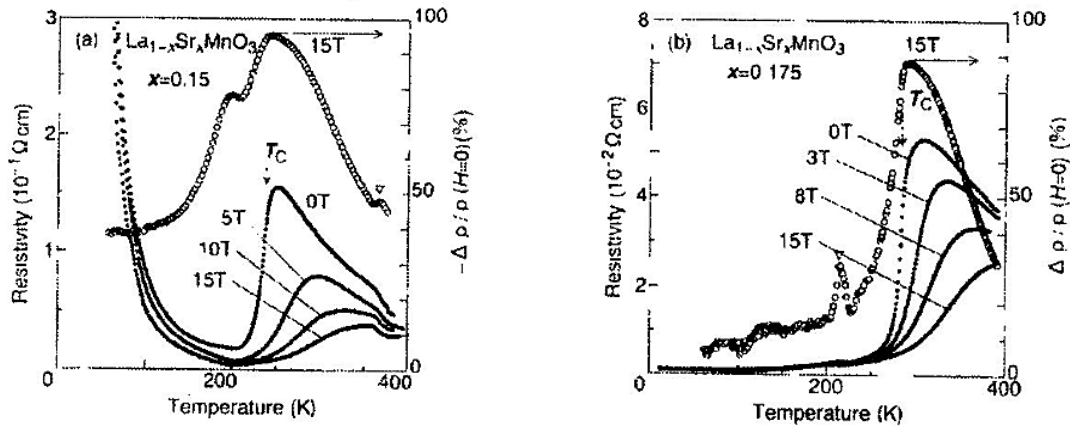


Figura 2.10. Comportamiento de la resistividad con la temperatura a diferentes campos magnéticos de la manganita LSMO (a) $x = 0.15$ y (b) $x = 0.175$. Tomado de [26].

2.10. Exchange Bias

El *Exchange bias* es un efecto de interacción de intercambio entre momentos magnéticos, observado por primera vez al estudiar partículas de Co (material ferromagnético) embebidas en óxido de Co (material antiferromagnético) [111] [112] [113] [114]. También ha sido identificado este fenómeno en bicapas de películas delgadas de un material FM y otro AFM. Al enfriar estos sistemas en presencia de un campo magnético estático con $T_N < T < T_C$, donde T_N es la temperatura de Néel y T_C la temperatura crítica, se genera un corrimiento del centro del ciclo de histéresis (EB), ocasionando una diferencia en el valor del campo coercitivo al aumentar y disminuir el campo magnético (Figura 2.11). Este corrimiento en el ciclo de histéresis desaparece en o cerca de la temperatura de Néel, lo que permite asegurar que es la presencia de la fase AFM la causante de este efecto.

Los sistemas que exhiben esta propiedad son altamente apreciados por la posibilidad que ofrecen para el campo de la espintrónica, grabación magnética y en el diseño de nuevos dispositivos. No obstante, son numerosos los estudios sobre este efecto y su explicación teórica aún es materia de controversia. Se destacan en este particular, el modelo de intercambio directo, el de paredes de dominio, y el de rugosidad en la interfase [115] [116].

En el presente trabajo, la composición elegida para la simulación de la manganita LSMO, implica la ausencia de la fase AF, por lo que la aparición de este fenómeno puede descartarse en la formulación del modelo.

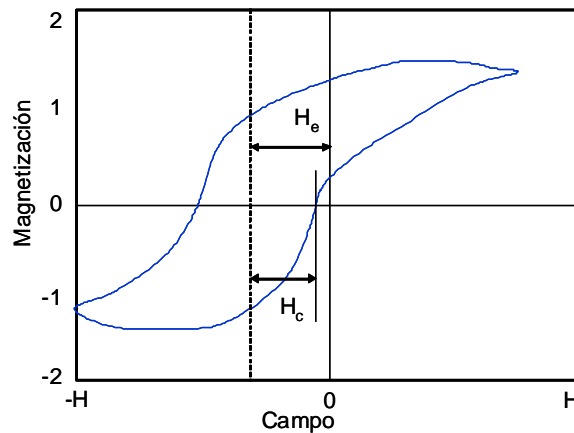


Figura 2.11. Gráfica del ciclo de Histéresis presentando corrimiento del campo coercitivo H_c .

2.11. Materiales Dieléctricos

Los dieléctricos son materiales aislantes, es decir malos conductores de la electricidad. En ellos, sus cargas no se mueven libremente como en el caso de los conductores y además, tienen la particularidad de que si son sometidos a un campo eléctrico externo, puede generarse en él un campo eléctrico interno, lo que los diferencia de los aislantes en general. La polarización eléctrica o simplemente polarización es el campo vectorial que expresa la densidad de los momentos eléctricos dipolares permanentes o inducidos en un material dieléctrico. El vector de polarización, se define como el momento dipolar por unidad de volumen. En los dieléctricos pueden existir campos electrostáticos durante un tiempo prolongado [117] [118], sin embargo, al superarse la llamada rigidez dieléctrica, se permite el paso de la carga eléctrica.

Los dieléctricos pueden presentar propiedades interesantes como la piezoelectricidad y la piroelectricidad. En el fenómeno de la piezoelectricidad, se generan cargas en el material al aplicar tensiones mecánicas en el mismo o por el contrario, se generan variaciones en las dimensiones del material al aplicar un campo eléctrico. En los materiales piroeléctricos, el grado de polarización eléctrica (permitividad) cambia de manera notoria con las variaciones en la temperatura. Estas últimas dos propiedades han sido ampliamente explotadas en el diseño de sensores, microbombas, micromotores, entre otros.

2.11.1. Mecanismos de Polarización

El fenómeno de la polarización eléctrica, se explica generalmente a través de tres mecanismos, ellos son: polarización electrónica, iónica y dipolar.

Polarización electrónica: Se da por el desplazamiento de la nube de electrones con respecto al núcleo del átomo formando un dipolo, de forma que los centros de carga positiva y negativa finalmente no coinciden (Ver Figura 2.12).

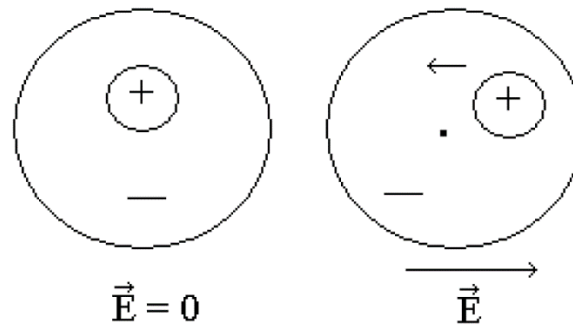


Figura 2.12. Polarización electrónica

Polarización iónica: Se produce por el desplazamiento de un ion con relación a otros de distinto signo induciéndose un dipolo. Este fenómeno es característico de los cristales iónicos, en particular del PZT.

Polarización dipolar: Surge en las moléculas con dipolos permanentes, por el cambio en la orientación de los mismos al aplicar un campo eléctrico externo, como se observa en las Figura 2.13 y Figura 2.14.

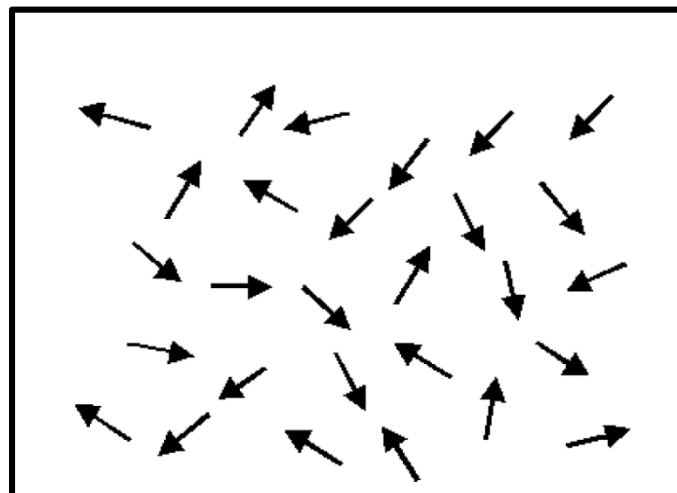


Figura 2.13. Polarización dipolar. Orientación dipolar al azar (sin campo eléctrico)

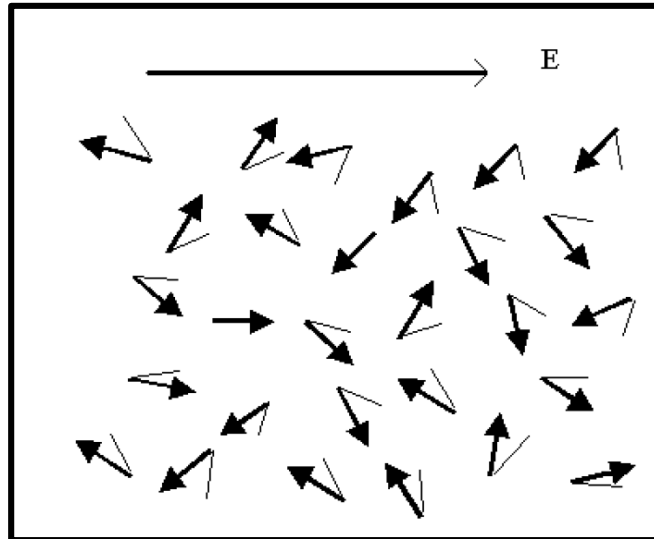


Figura 2.14. Polarización dipolar: Orientación dipolar en presencia de un campo eléctrico. Las líneas que acompañan a los dipolos marcan la dirección que toman los dipolos debido al campo eléctrico [119]

2.11.2. Cristales Ferroeléctricos

Los cristales ferroeléctricos son aquellos dieléctricos que exhiben una polarización espontánea, en ausencia de un campo eléctrico exterior. Esta polarización se manifiesta por debajo de una temperatura T_c , característica para el material y puede revertirse al aplicar un campo eléctrico adecuado. En forma análoga a los ciclos de histéresis magnéticos, el ciclo de histéresis describe una característica única de los materiales en fase ferroeléctrica la cual se manifiesta por debajo de cierta temperatura (Temperatura de Curie). Para la mayoría de ferroeléctricos la transición sucede entre un estado ferroeléctrico y uno paraeléctrico. Los ciclos de histéresis eléctricos pueden explicarse por la formación de dominios (de dipolos eléctricos). En la Figura 2.15, al aumentar el campo desde cero, el material ferroeléctrico empieza a aumentar su polarización hasta alcanzar su máximo P_s (polarización de saturación). Al disminuir el campo desde este valor de saturación, el material pierde algo de su polarización, pero mantiene un valor significativo P_r (polarización remanente), aún a campo cero. Al disminuir más el campo, hacia valores negativos, se alcanza un valor E_c (campo coercitivo), lo suficientemente fuerte como para anular la polarización. Al continuar disminuyendo el campo, empiezan a formarse dominios en su misma dirección, hasta alcanzar de nuevo una polarización de saturación. El proceso de regreso al aumentar de nuevo el campo completa el ciclo de histéresis.

Busch y Sherrer (1935) marcaron un punto importante en el interés por el estudio de nuevos materiales ferroeléctricos al producir el KH_2PO_4 mejor conocido como PDK. Este material fue usado como transductor en la detección de submarinos. Por otro lado, Wainer y Salomon (1945) descubrieron el BaTiO_3 , el más estudiado de los ferroeléctricos, el cual mantiene sus propiedades excepcionales en un amplio rango de temperaturas [80]. Entre los ferroeléctricos, también sobresalen: el niobato de litio (LiNbO_3) por sus propiedades ópticas, el titanato de plomo PbTiO_3 , por sus excelentes propiedades dieléctricas, el titanato de plomo-zirconio $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) y el niobato de estroncio-bario $(\text{Sr},\text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) por sus destacadas propiedades dieléctricas, piezoeléctricas, electroópticas entre otras [120].

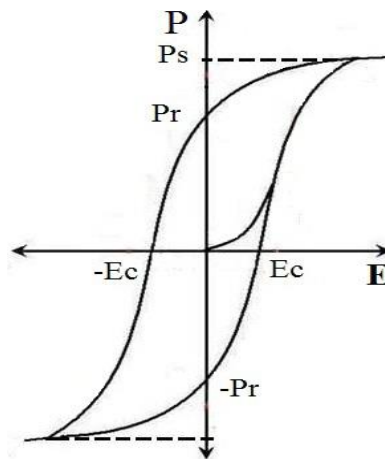


Figura 2.15. Ciclo de histéresis de un material ferroeléctrico.

2.11.3. El Titanato de Plomo-Zirconio $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)

Es uno de los materiales piezoeléctricos con más éxito desarrollado recientemente. El PZT cuenta con una polarización espontánea de 47 mC/cm^2 , temperaturas de Curie elevadas y un coeficiente piezoeléctrico d en torno a 10^{-10} C/N , cincuenta veces mayor que el del cuarzo. Por debajo de T_c , el sistema tiene una simetría tetragonal asimétrica, como se muestra en la Figura 2.16, que provoca la piezoelectricidad. Presenta como desventaja la alta dependencia con la temperatura de sus coeficientes piezoeléctricos, por lo que se han considerado diversos dopajes que mejoran su desempeño. El proceso de fabricación de esta cerámica sigue una ruta de metalurgia de polvos seguido de una aplicación de campo eléctrico, $2 \times 10^4 \text{ V/cm}$, a alta temperatura, para conseguir una polarización uniaxial [121].

El PZT es una solución sólida del ferroeléctrico PbTiO_3 (Temperatura de Curie 495 C) y el antiferroeléctrico PbZrO_3 (Temperatura de Curie 234 C) [28]. Sus usos como piezoeléctrico abarcan las aplicaciones en sensores, actuadores y transductores. Su piroelectricidad es usada en detectores infrarrojos [122]. Como ferroeléctrico, la capacidad de formar dominios que se alinean con el campo y se mantienen aún en ausencia de este, permite el almacenamiento de información en forma de 1's y 0's (código binario), según el campo que se aplique al material sea positivo o negativo en la dirección de un eje de fácil polarización para el material. Dicha información, luego puede ser leída aplicando una diferencia de potencial a través de la muestra, ya que al aplicar un campo eléctrico en dirección de la polarización original, no pasará carga por el circuito, mientras que si la diferencia de potencial se opone a la polarización original, fluirá carga a través del circuito, conforme la polarización cambia de dirección [121]. Dicho comportamiento ferroeléctrico se mantiene en un amplio rango de concentraciones y temperaturas, ver diagrama de fases, Figura 2.17.

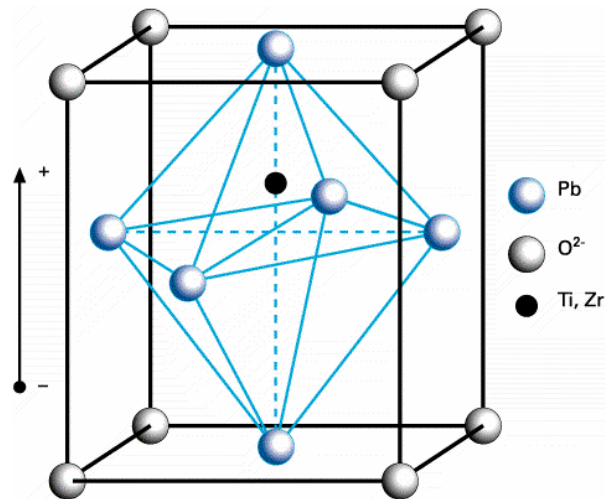


Figura 2.16. Estructura tetragonal del PZT por debajo de la temperatura de Curie [103]
El desplazamiento del catión por deformación de la celda unidad da origen a la polarización iónica de este material.

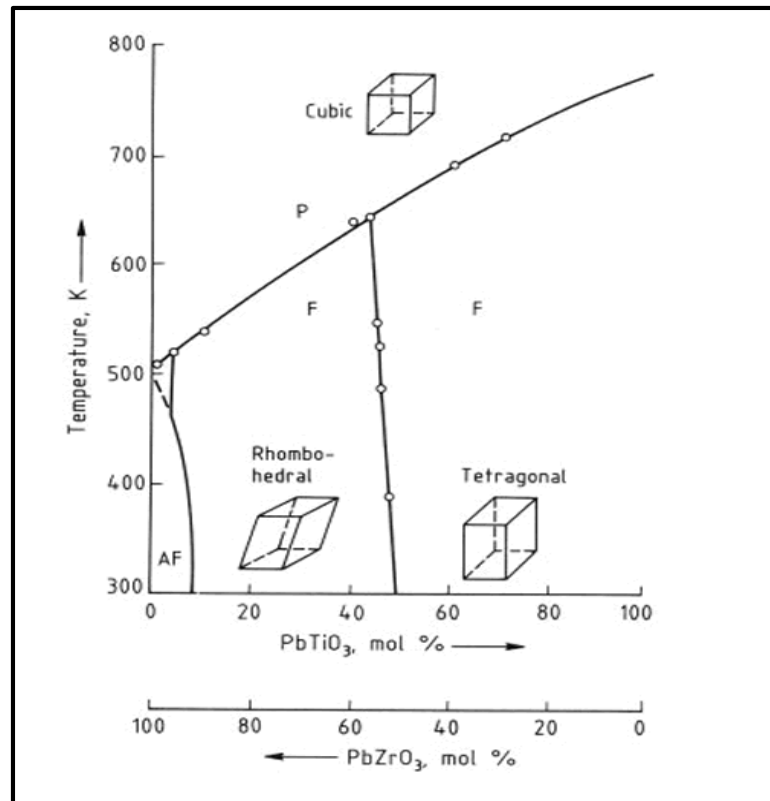


Figura 2.17. Diagrama de fases del PZT [28].

2.12. Multiferroicos Magnetoeléctricos

La gran familia de las perovskitas que incluye claro está, el PZT y el LSMO, atrae un gran interés dada la gama de propiedades que pueden exhibir, en particular aquellas asociadas al espín o a la carga; esto es, pueden presentar fases con ordenamientos ferromagnéticos (u otro ordenamiento magnéticos) y ordenamientos ferroeléctricos o pueden ser conductores, superconductores, semiconductores o aislantes (Figura 2.18).

Los materiales magnetoeléctricos presentan simultáneamente ordenamientos magnéticos y ferroeléctricos; pero no solo eso, estos dos sistemas interactúan el uno con el otro, aumentando los grados de libertad para potenciales aplicaciones. Por ejemplo, en estos materiales, un campo eléctrico puede generar un cambio en la magnetización y/o en el orden magnético, un esfuerzo mecánico podría causar cambios en la polarización eléctrica y/o en la magnetización, entre otras posibilidades.

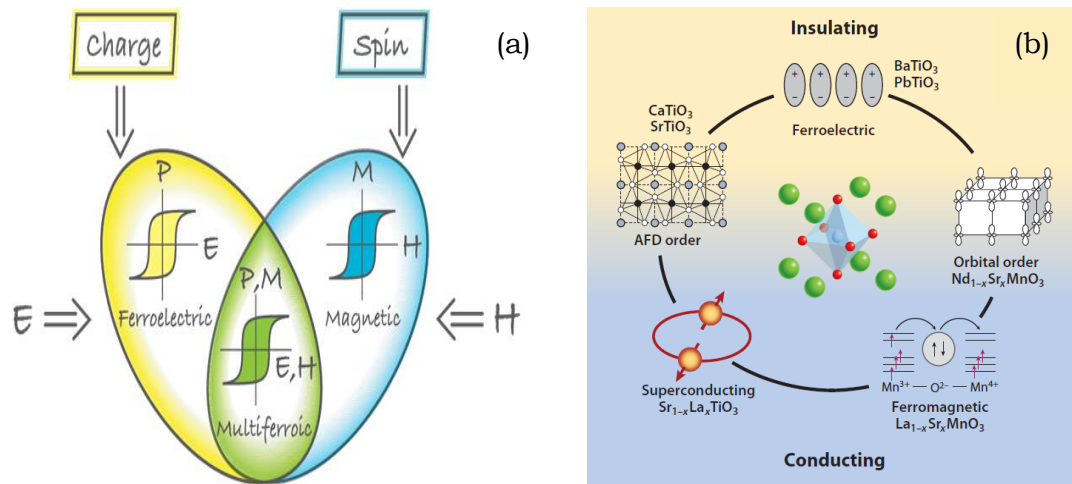


Figura 2.18. (a) Esquema de la interrelación entre los materiales ferroeléctricos magnéticos y multiferroicos (Tomada de [105]) (b) Algunas características y propiedades de los materiales multiferroicos (Tomada de [106]).

La escasez de este tipo de materiales es conocida, siendo la principal razón la incompatibilidad entre el mecanismo por excelencia para los ferroeléctricos, el desplazamiento de un catión (orbital d vacío) desde el centro de simetría de cargas de la celda y el mecanismo para la formación de momentos magnéticos que generalmente necesita de orbitales d parcialmente ocupados. Esto implica en principio que sea necesario dos átomos distintos dentro de la celda para generar los dos fenómenos. Esta limitante puede eliminarse, buscando mecanismos para el magnetismo distintos a los asociados a electrones en el orbital d o bien explorando otras rutas para la ferroelectricidad. Esta última opción ha sido la más buscada, mientras la investigación en multiferroicos con mecanismos de magnetización es aún un área abierta para el futuro [123] [124].

2.13. Sistemas de Capas y Bicapas

En los últimos años, ha sido notorio el avance en el crecimiento de películas delgadas superconductoras con estructura perovskita de alta temperatura crítica. El crecimiento en películas delgadas posibilita el estudio de cristales de alta perfección con una cantidad controlada de granos y defectos. Los efectos de tamaño y proximidad son de gran relevancia en la investigación sobre multicapas. En síntesis, una superred o multicapa, es un arreglo artificial de dos o más películas delgadas formando una estructura periódica. Las propiedades exhibidas por estos sistemas en su conjunto, dependen de las propiedades de cada material, sus interacciones, espesor, tamaño de granos, entre otras. Esta diversidad de escenarios abre variadas posibilidades en cuanto

a su aplicación específica en el diseño y construcción de dispositivos tecnológicos. Es así como se han combinado materiales metálicos, aislantes y semiconductores, fabricados sobre la base de materiales superconductores, magnéticos, ferroeléctricos y óxidos entre otros [23] [125].

La combinación de estos tipos de materiales, puede dar lugar a fenómenos no mostrados por ninguno de sus constituyentes por separado, como es el caso de la magnetorresistencia gigante (GMR) registrada en manganitas. Por ejemplo, grandes efectos magnetoeléctricos se han reportado en estructuras LSMO/PZT, como resultado del control de la magnetización a través de la densidad de portadores de carga. Este efecto puede ser cuantificado y entendido cualitativamente al interior del modelo del doble intercambio [126]. El efecto contrario en el cual la polarización eléctrica es modulada por un campo magnético también ha sido reportado [127] [128].

Las técnicas para el crecimiento de estos sistemas de capas, no son en nada triviales, pero sí de rutina en muchos laboratorios, siendo posible depositar películas de un espectro amplio de materiales, entre ellos los de interés para este proyecto [109].

2.14. Mecanismos del Efecto Magnetoeléctrico en Heteroestructuras Multiferroicas

Aunque el marco teórico que subyace al efecto magnetoeléctrico en heteroestructuras es todavía fuente de investigación y de discusión, si se han identificado dos mecanismos como los más importantes generadores de este fenómeno; el mecanismo mediado por deformación y el mecanismo mediado por carga.

2.14.1. Efecto ME Mediado por Deformación

El efecto magnetoeléctrico puede definirse como la polarización dieléctrica de un material causada por un campo magnético o la magnetización que se induce al aplicar un campo eléctrico externo. La polarización inducida P y el campo magnético H se relacionan mediante el tensor de susceptibilidad magnetoeléctrica α , con la expresión $P = \alpha H$ [129]. Dado que α puede verse como

el producto de la deformación piezomagnética $\delta z/\delta H$ por la generación de carga piezoeléctrica $\delta Q/\delta z$ [129], se espera que un sistema formado por las dos fases piezomagnética y piezoeléctrica exhiba el efecto magnetoelectrico. Así, en un compuesto formado por las dos fases, la aplicación de un campo magnético (eléctrico) causará una deformación en el material piezomagnético (piezoeléctrico), dependiendo del tipo de acople entre ambos materiales, parte de esta deformación se trasladará al material piezoeléctrico (piezomagnético), generando un cambio en la polarización eléctrica (magnetización).

2.14.2. Efecto ME Mediado por Carga

Como se ha dicho anteriormente, las heteroestructuras artificiales basadas en manganitas perovskitas, dan vía a una rica variedad de fenómenos magnéticos y de transporte y claro está, de nuevas formas de acople magnetoelectrico, cuando se involucran en estas heteroestructuras materiales ferroeléctricos. En la interfase, los grados de libertad aumentan y es posible el análisis del sistema considerando variaciones en el espín, carga o estructura [124]. El rompimiento de las simetrías en la interfase conduce a una modificación de las propiedades electrónicas y estructurales. En la interfase puede darse la transferencia de carga, si los potenciales químicos de los dos materiales son diferentes, lo cual puede a su vez inducir nuevas fases electrónicas. En particular, para el sistema PZT/LSMO [50], la polarización del subsistema eléctrico (PZT) induce una diferencia de potencial en la interfase con el material magnético, ocasionando una transferencia de los electrones de conducción desde este (LSMO) hacia la interfase. Debido a la riqueza de fases que presentan este tipo de manganitas y de su sensibilidad a cambios en el dopaje, se producen a su vez cambios en la magnetización que pueden regularse a través de la piezoelectricidad, magnetostricción, campos eléctricos y magnéticos entre otras posibilidades.

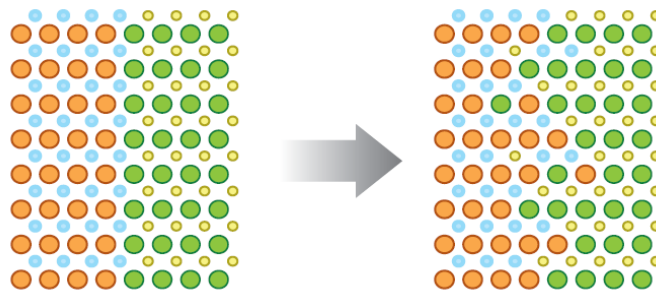


Figura 2.19. Representación del mecanismo por transferencia de carga

En la Figura 2.19 se muestra un esquema donde se observa la transferencia de carga desde un material ferromagnético (en verde) hacia la interfase con el material ferroeléctrico (en naranja). Las retículas a la izquierda y derecha corresponden a estados sin polarización y con polarización de la capa ferroeléctrica respectivamente. Los electrones itinerantes simbolizados (en amarillo) migran a la interfase por la diferencia de potencial ocasionando en algunos compuestos, cambios, tanto en la magnitud de las interacciones magnéticas, como de su naturaleza.

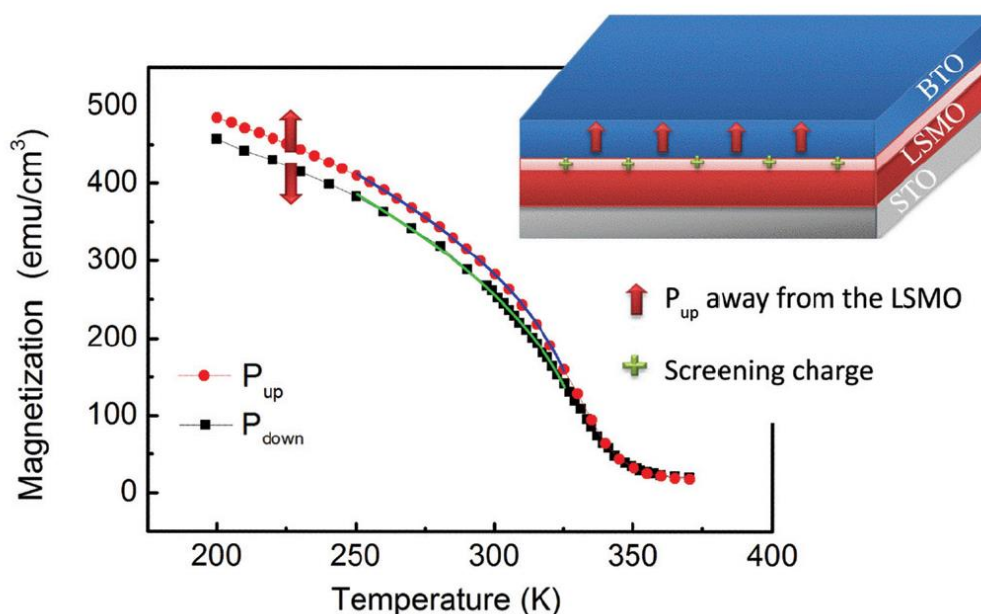


Figura 2.20. Curvas de magnetización para una heteroestructura de STO /LSMO/ BTO (Tomada de [69])

En la Figura 2.20 se muestra las curvas de magnetización de una heteroestructura de STO/LSMO/BTO, para direcciones opuestas del campo eléctrico. También se observa una ilustración esquemática de la heteroestructura FM/FE, con el compuesto BTO en el estado de polarización hacia arriba, P_{up} (alejándose de la capa de LSMO). La inversión en el estado de polarización del ferroeléctrico BTO, hacia el estado de polarización hacia abajo P_{down} (acercándose a la capa de LSMO) genera la acumulación de portadores en la interfase y cambios en la magnetización de la manganita LSMO [69].

2.15. Heteroestructuras PZT/LSMO

El interés en el LSMO nace de las fuertes interrelaciones que presenta entre el magnetismo, el transporte de carga y las distorsiones de la red. Esta

característica hace que exhiba una gran variedad en su comportamiento electrónico, incluyendo estados de ordenamiento magnético y de carga, así como magnetorresistencia colosal (CMR). Dependiendo de la naturaleza del mecanismo ME que se quiere realzar, se escoge la composición en la manganita. Así, para un nivel de dopaje $x \approx 0.2$, la pendiente de la curva en el diagrama de fases del LSMO mostrado anteriormente en la Figura 2.7, predice mayores cambios (magnéticos) en la muestra asociados al dopaje químico o por transferencia de carga, en tanto que para $x \approx 0.3$, el efecto por dopaje se minimiza y el compuesto es más sensible desde el punto de vista magnético y de transporte eléctrico a deformaciones por presión. Estudios previos han identificado el papel primordial que cumple la carga en el mecanismo del doble intercambio, el hopping y el traslape entre orbitales [50]. En estas investigaciones, la variación de la carga en la manganita, se ha llevado a cabo mediante diferentes propuestas, que incluyen modificación en el dopaje de Sr, aplicación de campos electrostáticos y más recientemente la modificación en la densidad de los portadores de carga en la interfase con un material ferroeléctrico [130] [131] [132] [133]. Molegraf [50], Identificó un gran efecto magnetoeléctrico asociado a portadores de carga en un sistema compuesto por una manganita de lantano dopada con estroncio y un ferroeléctrico. Dada la importancia que este experimento tiene para la formulación del modelo de simulación que se propondrá más adelante en este trabajo, se detalla a continuación su metodología y principales resultados. En su investigación Molegraf y sus coautores [50] crecieron una bicapa de $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ (250nm)/ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (4.0nm). Ellos determinaron que el cambio en la polarización del PZT (del orden de 50 μC) es el causante de la migración de portadores desde y hacia la manganita definiendo claramente estados de acumulación y depleción de electrones en la interfase entre los dos materiales. Así mismo, mediante de difracción de rayos X, identificaron en su experimento, que el PZT está orientado en el eje c con polarización perpendicular al plano de la película. Dado el comportamiento casi metálico para este nivel de dopaje 10^{21} huecos/ cm^3 , la longitud de apantallamiento calculada es de unos cuantos angstroms, lo que implica que para obtener efectos magnetoeléctricos apreciables, las películas de la manganita deben ser ultradelgadas. En este estudio [50], la inversión en la polarización del PZT se logró aplicando un voltaje a través de este material utilizando un electrodo superior de oro y el LSMO como electrodo inferior. La curva de polarización contra campo eléctrico revela un ciclo cuadrado con una

polarización remanente a temperatura ambiente de $45\mu\text{C}$ aproximadamente. Medidas de magnetometría Kerr (MOKE) se realizaron para determinar el estado magnético local del LSMO como función de la polarización del PZT. El campo magnético se aplicó en la dirección del plano, la misma de la magnetización remanente (S) [50]. El experimento se detalla en la Figura 2.21 (a) y (b).

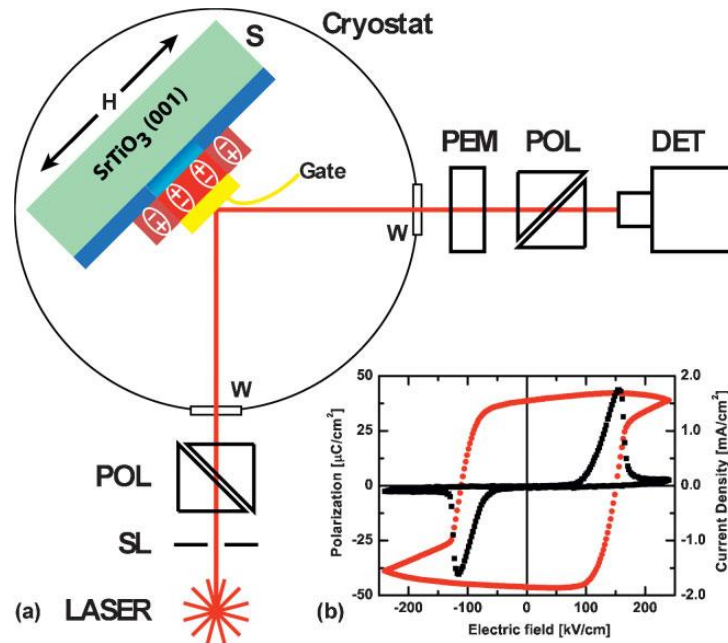


Figura 2.21. (a) Diagrama esquemático de la estructura PZT(rojo)/LSMO(azul)/SrTiO₃ (001) según diagrama del experimento llevado a cabo por Molegraf et al [50] (b) Ciclo de histéresis eléctrica obtenido.

En la Figura 2.22 se presentan las curvas de magnetización vs temperatura para los estados de acumulación y depleción. El recuadro muestra ciclos de histéresis medidos a 100 K para los estados de acumulación y depleción. Líneas continuas (datos MOKE). El eje y corresponde al momento magnético de la película de LSMO (4 nm) medido mediante por magnetometría SQUID.

Las curvas de magnetización definen tres regiones, las cuales están caracterizadas por un aumento en la temperatura crítica en la acumulación ($\Delta T_c \approx 20^\circ\text{C}$) y una tendencia hacia menores magnetizaciones a temperaturas bajas para este mismo estado (Figura 2.22) [50]. Se identifica igualmente una temperatura de corte $T_x \approx 150\text{ K}$, donde se cruzan las curvas de acumulación y depleción. Al aumentar la temperatura, T_x , se marca el punto a partir del cual, el cambio en la magnetización entre los dos estados invierte su signo. En un experimento similar Leuffke et al (ver Figura 2.23) [52], midieron la respuesta magnética al barrer un ciclo de campo eléctrico sobre el material

ferroeléctrico. De esta forma, se obtuvieron ciclos magnetoeléctricos para temperaturas por debajo y por encima de la temperatura de corte T_x (ver Figura 2.24). La presencia de dichos ciclos magnetoeléctricos evidencia la posibilidad de modular la magnetización del LSMO por medio de campos eléctricos externos aplicados al PZT.

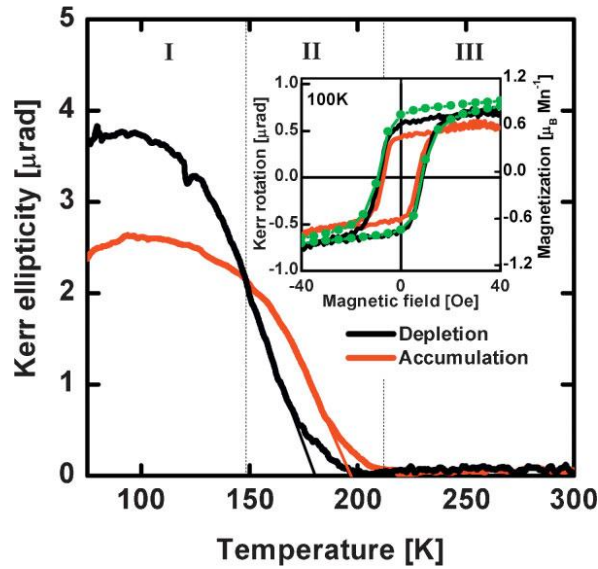


Figura 2.22. Dependencia de la temperatura de la magnetización del LSMO para los dos estados de polarización del PZT. (tomada de [50])

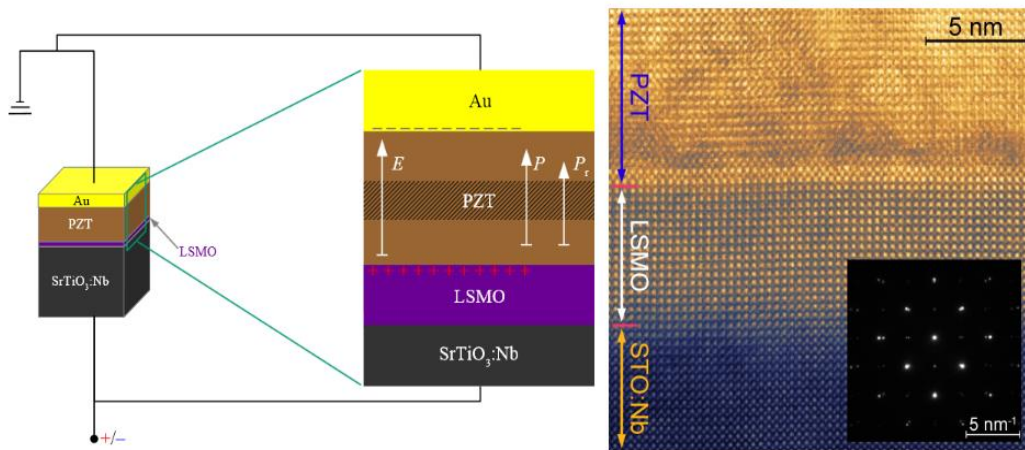


Figura 2.23. Esquema del corte transversal de una heteroestructura STO/LSMO/PZT (izquierda). Microscopía electrónica (TEM) de un crecimiento epitaxial de alta calidad de STO/LSMO/PZT (derecha). Tomada de [52].

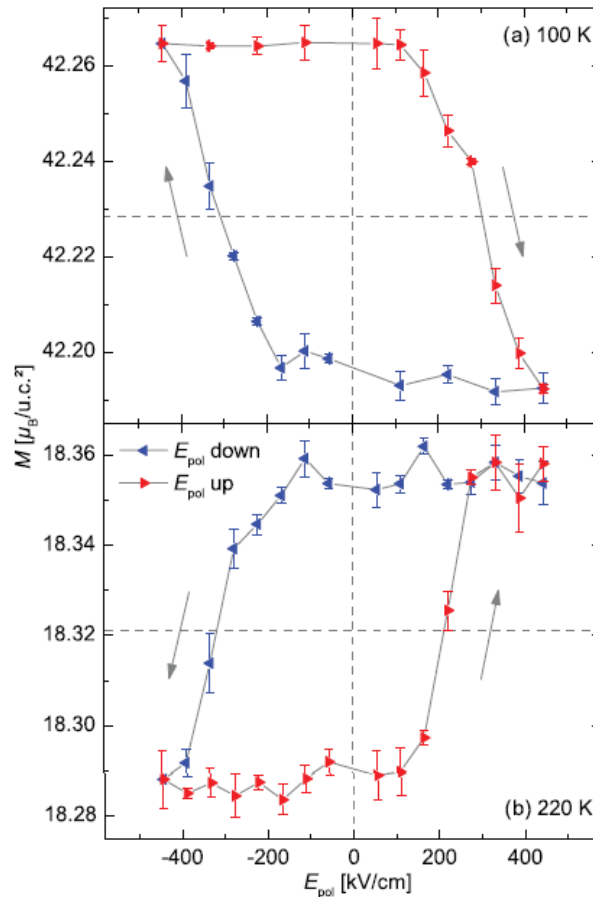


Figura 2.24. Dependencia de la temperatura de la respuesta magnética al barrer el ciclo de histéresis FE, medida a un campo de 200 Oe, abajo (a) y arriba (b) de la temperatura de corte T_x (tomada de [52])

La disminución de la magnetización y el aumento en la temperatura crítica que se observa al pasar del estado de depleción al estado de acumulación es un fenómeno esperado, ya que la migración de electrones desde la manganita hacia la interfase, hace que más átomos de manganeso cambien su espín de $S=2$ (Mn^{3+}) a $S=3/2$ (Mn^{4+}). Sin embargo, la magnitud de esta disminución en la magnetización no puede ser explicada solamente por migración de electrones y son necesarias otras explicaciones. Cambios en la densidad de portadores pueden favorecer arreglos no ferromagnéticos o cambios en la valencia del Mn o una segregación del Sr hacia la interfase, podría favorecer arreglos antiferromagnéticos para el estado de acumulación [50] [134] [135]. Vaz et al. [136] mostraron como el acople magnetoeléctrico observado en la estructura $PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3 / La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ surge del cambio en la valencia del manganeso Mn, inducida por el dopaje de portadores. La combinación de las caracterizaciones espectroscópica, magnética y eléctrica, lleva a estos autores a concluir que la configuración magnética del LSMO en la capa interfacial cambia de ferromagnética en el estado de depleción a antiferromagnética del tipo A en

la acumulación (espines acoplados ferromagnéticamente en los planos (001) y anti ferromagnéticamente entre planos (001)) (Figura 2.25). Leufke et al [52] realizaron estudios de magnetometría in situ en estructuras $La_{0.87}Sr_{0.13}MnO_3/PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ confirmando los hallazgos anteriores, así como el hecho de que es la modulación por carga, la única responsable de la modulación en la magnetización y que cualquier contribución por un efecto piezoeléctrico inverso puede ser despreciado. En esta última investigación, según las medidas realizadas en la interfase, en promedio un hueco generado electrostáticamente contribuye con la desaparición de todo el momento magnético del átomo de manganeso, siendo el escenario más plausible, la aparición de la fase AFM. Parece ser que esta fase empieza a formarse justo desde el inicio del proceso de carga, cubriendo cada vez más área de la interfase al aumentar la densidad portadores, existiendo una competencia con la fase FM en esta misma zona.

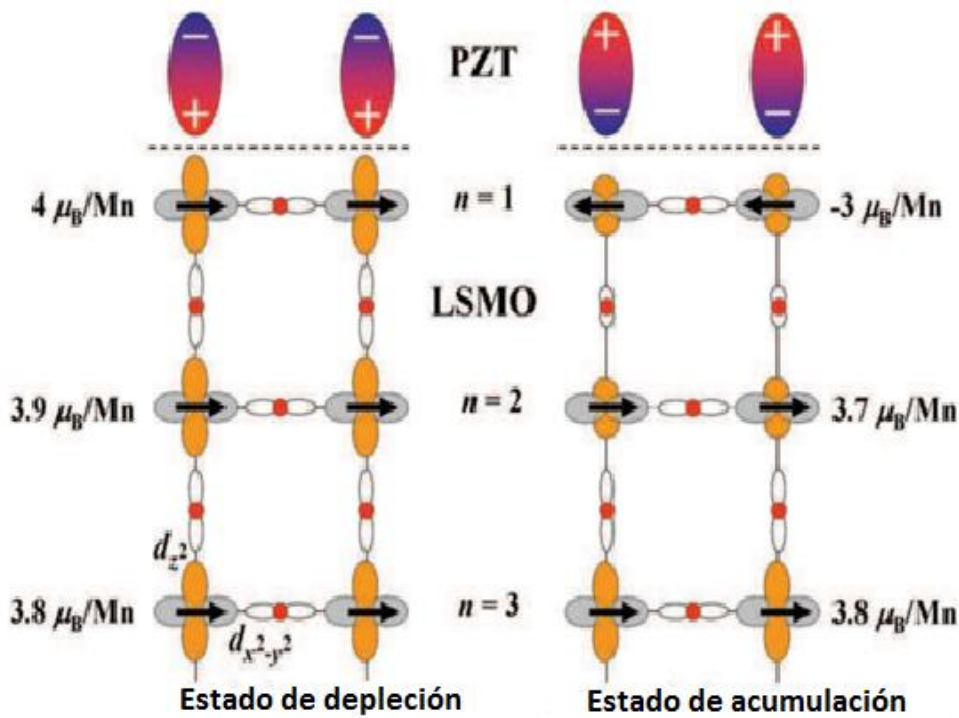


Figura 2.25. Modelo esquemático de las configuraciones de los espines en el LSMO en la interfase con el PZT para los estados de acumulación y depleción.

Se muestran los cambios en los estados de los orbitales del Mn y del O y los cambios esperados en los momentos magnéticos en cada capa. Las flechas indican la orientación del espín en los cationes de Mn, y n denota el número de celda por debajo del PZT. Los orbitales d del Mn aparecen en naranja y gris, y los lóbulos de los orbitales p se muestran alrededor de los átomos de oxígeno (rojo). Vaz et al. [51].

Otros estudios experimentales llevados a cabo en el sistema $BaTiO_3/La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ reportan cambios similares en el tipo de acople magnético de FM a AF en las capas 1 y 2 del LSMO, así como una longitud de apantallamiento que puede ir más allá de estas primeras dos capas, contribuyendo aún más con el efecto ME [124]. Es interesante como aún para este nivel de dopaje, puede lograrse el cambio en el tipo de acople ferromagnético, lo cual permite, en teoría, aprovechar este mecanismo sin renunciar a los beneficios que trae trabajar con esta composición; mayor temperatura crítica y menor resistividad.

2.15.1. Efecto de la Presión en Heteroestructuras de PZT/LSMO

Como ya se ha mencionado, el efecto ME ligado a la deformación en heteroestructuras PZT/LSMO, se hace evidente para un dopaje en la manganita $x \approx 0.3$. Para este nivel de dopaje, las propiedades de transporte se optimizan, la estructura del compuesto tiene la mezcla ideal de iones Mn^{3+} y Mn^{4+} , lo cual da como resultado la minimización en la resistividad y una mayor sensibilidad a campos eléctricos y deformaciones, alcanzándose para esta composición la máxima temperatura crítica entre las manganitas de Lantano. De acuerdo al modelo de la interacción de doble intercambio la transferencia de un electrón itinerante e_g entre iones vecinos de Mn, a través del ion de oxígeno, resulta en una interacción ferromagnética de acuerdo al acople de Hund. Bajo la acción de un campo magnético externo, los espines t_{2g} tienden a alinearse con él, disminuyendo de este modo la resistividad, favoreciendo la fase ferromagnética y aumentando la temperatura crítica. Por otro lado, una presión externa sobre la muestra tiene un efecto similar, puede mover el ángulo de los enlaces Mn-O-Mn hacia los 180° , aumentando la longitud del enlace Mn-O. Esto resulta en una mayor transferencia de electrones e_g (menor resistividad) y una mayor temperatura crítica [129].

2.16. Aspectos Básicos de la Mecánica Estadística

Para un sistema en equilibrio térmico, en un reservorio a temperatura T , en el contexto de un ensamble microcanónico, es decir, se mantiene fijo el número

de partículas y la temperatura, Gibbs en 1902, demostró que la probabilidad de encontrar al sistema en un estado particular E_i , está dada por

$$P_i = \frac{e^{(-E_i/K_B T)}}{Z} . \quad 2.20$$

Donde E_i , es la energía del estado i , K_B es la constante de Boltzmann y Z es la función de partición, que se define como

$$Z = \sum_i e^{(-E_i/K_B T)} . \quad 2.21$$

La probabilidad anterior y la función de partición permiten hallar para un sistema en equilibrio, el valor de un observable A , mediante:

$$\langle A \rangle = \sum_i A_i P_i . \quad 2.22$$

Dicho observable puede ser como en el caso de este trabajo, la polarización eléctrica, la magnetización o también la energía interna del sistema (E_{int}):

$$E_{int} = \sum_i E_i P_i = \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{(-E_i/K_B T)} . \quad 2.23$$

Tomando $\beta = (K_B T)^{-1}$, dicha energía también puede expresarse como:

$$E_{int} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial \log Z}{\partial \beta} . \quad 2.24$$

La derivada de la energía interna respecto a la temperatura, define a su vez el calor específico:

$$C = \frac{\partial E_{int}}{\partial T} = -C \beta^2 \frac{\partial E_{int}}{\partial \beta} = K_B \beta^2 \frac{\partial^2 \log Z}{\partial \beta^2} , \quad 2.25$$

Resultado que puede usarse para derivar la siguiente expresión para la entropía

$$S = K_B \beta \frac{\partial Z}{\partial \beta} + K_B \log Z . \quad 2.26$$

Y para la energía libre de Helmutz [62]:

$$F = E_{int} - TS = -K_B T \log Z \quad 2.27$$

Para ensambles con un número muy reducido de partículas, es posible evaluar en forma exacta la función de partición y las probabilidades correspondientes para el cálculo de los observables, sin embargo, para sistemas

con incluso un número modesto de partículas, su cálculo se vuelve impráctico por la infinidad de estados a considerar. Es aquí donde el método de Monte Carlo toma especial importancia, ya que como se describe en la próxima sección, realiza un muestreo sobre el conjunto de todos los estados posibles del sistema para determinar en forma aproximada las probabilidades de dichos estados.

2.17. Método de Monte Carlo y Propiedades Físicas

La técnica de Monte Carlo es el método numérico más empleado para solucionar problemas físicos estadísticos. La idea básica de este método consiste en simular aleatoriamente las fluctuaciones térmicas del sistema a estudiar, pasando de un estado a otro, por medio de una cadena de Markov a través del espacio de configuraciones. En el método de Monte Carlo se simula directamente el proceso en estudio, creando un modelo del sistema y haciéndolo pasar por una gran cantidad de estados posibles, que se calculan estadísticamente. Esto se hace de acuerdo a una cierta distribución probabilística que permite calcular los valores esperados de los observables físicos deseados. Para encontrar la distribución probabilística, se exige que ésta modele al sistema en el caso real; es decir, cuando el sistema se encuentre en equilibrio termodinámico. Para nuestro estudio de películas delgadas magnéticas, la distribución probabilística, en el equilibrio, está dada por la distribución de Boltzmann. Una gran ventaja de esta técnica es que no se necesitan todos los estados de un sistema para encontrar estimativos de los observables físicos.

En el método de Monte Carlo clásico las nuevas configuraciones del sistema son generadas a partir de configuraciones previas usando una probabilidad de transición entre estados, produciéndose una trayectoria ordenada en el tiempo [62]. Esta evolución dependiente del tiempo se describe por la ecuación maestra (ecuación 2.28).

$$\frac{\partial P_n(t)}{\partial t} = - \sum_{m \neq n} [P_n(t)W_{n \rightarrow m} - P_m(t)W_{m \rightarrow n}] \quad 2.28$$

Donde $P_n(t)$ es la probabilidad de que el sistema esté en un estado n en un tiempo t , y $W_{n \rightarrow m}$ es la razón de cambio $n \rightarrow m$. Cuando se alcanza el equilibrio

$\frac{\partial P_n(t)}{\partial t} = 0$. La condición resultante es conocida como balance detallado (ecuación 2.29).

$$P_n(t)W_{n \rightarrow m} - P_m(t)W_{m \rightarrow n} = 0 \quad 2.29$$

Como ya se ha mencionado, en un sistema clásico en una colectividad canónica, la probabilidad de que ocurra un estado en un tiempo t , está dado por:

$$P_n(t) = \frac{e^{(-E_n/K_B T)}}{Z} \quad 2.30$$

Aunque el valor exacto de esta probabilidad se ve limitado por el cálculo de Z , se puede evitar esta dificultad generando una cadena de Markov de estados. Si se genera un estado n , a partir de un estado previo m , la probabilidad relativa es el cociente entre las probabilidades individuales y el denominador Z , se cancela, es decir, solo se debe conocer la diferencia de energías entre los dos estados

$$\frac{P_n(t)}{P_m(t)} = \frac{W_{m \rightarrow n}}{W_{n \rightarrow m}} = e^{(-\Delta E/K_B T)} \quad 2.31$$

Cualquier elección de la rapidez de transición W , que satisfaga el balance detallado es válido. Metropolis et al, 1953 [137] sugirieron la siguiente expresión

$$\begin{aligned} W_{n \rightarrow m} &= \tau_0^{-1} e^{\left(\frac{\Delta E}{K_B T}\right)} \quad \text{si } \Delta E > 0 \\ &= \tau_0^{-1} \quad \text{si } \Delta E \leq 0 \end{aligned} \quad 2.32$$

Donde τ_0 es el tiempo requerido para intentar un cambio entre un estado n y un estado m . Puesto que ΔE solo difiere en signo entre los dos estados inicial y final, se cumple la condición requerida

$$\frac{W_{m \rightarrow n}}{W_{n \rightarrow m}} = e^{(-\Delta E/K_B T)} \quad 2.33$$

Para un sistema de espines o de desplazamientos eléctricos (dipolos eléctricos) en el cual, cada sitio del sistema puede tomar uno entre un conjunto de posibles estados (dirección del espín o del dipolo), el algoritmo anterior puede resumirse en los siguientes pasos:

2.17.1. Muestreo por Importancia- Algoritmo de Metrópolis

1. Se establece una configuración inicial del sistema.
2. Se visita un sitio de red y se intenta una movida ó inversión del espín.

3. Se calcula el cambio en la energía ΔE por dicha inversión.
4. Si ΔE es menor o igual a cero se acepta dicha inversión y se va al paso 2.
5. Si ΔE es positivo se calcula $W = \exp(-\Delta E/k_B T)$
6. Se genera un número aleatorio r en el intervalo $[0,1]$.
7. Si $r \leq W$ se acepta la nueva configuración; en otro caso se mantiene la configuración inicial. Se regresa al paso 2, hasta completar la visita completa de los espines del sistema.
8. Se calculan los observables deseados.
9. Se repiten los pasos 2 a 8 para coleccionar un número suficiente de configuraciones.
10. Se calculan los promedios sobre el ensamble [42,86].

2.18. Modelos de Espines

2.18.1. Modelo de Ising

Es el más simple de todos los modelos de espines, y también uno de los más estudiados. En este modelo, los espines están confinados a los sitios de una red y pueden tomar dos valores $+1$ o -1 . Estos espines interactúan con los espines de sus vecinos más próximos, con una constante de interacción J ; el Hamiltoniano para este modelo con un campo magnético h , toma la forma:

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i \cdot s_j - h \sum_{\langle i \rangle} s_i \quad ; \quad s_{ij} = \pm 1 \quad 2.34$$

Ernest Ising resolvió el modelo para el caso unidimensional, encontrando que no existían transiciones de fase [138]. Tomando en cuenta este resultado, Ising concluyó equivocadamente que lo mismo sucedería para las demás dimensiones. En dos dimensiones y en contra de lo esperado, la solución exacta hallada por (Onsager, 1944) para las propiedades térmicas de una grilla de $L \times M$ con condiciones de frontera periódicas en campo cero mostró la existencia de un cambio de fase de segundo orden [139]. A temperaturas elevadas, todos los clúster (agrupamientos) de espines paralelos son muy pequeños, en tanto que a bajas temperaturas hay un gran clúster de espines paralelos. El fundamento esencial de este modelo, y de muchos otros modelos magnéticos, es que el magnetismo de un material en bloque, está hecho por la combinación de

momentos de dipolos magnéticos de muchos espines atómicos presentes en el material [19] [23] [140].

Solución Exacta del Modelo de Ising en una Dimensión:

El Hamiltoniano de Ising en una dimensión para una cadena con L sitios de red, contiene un primer término para la interacción de intercambio y un segundo para la contribución de Zeeman debida a un campo magnético B . Se tiene entonces,

$$H = -J \sum_{i=1}^L s_i s_{i+1} - \mu B \sum_{i=1}^L s_i \quad 2.35$$

Si se asumen condiciones periódicas $s_{L+1} = s_1$ y se tiene en cuenta que para una red periódica $\sum_{i=1}^L s_{i+1} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^L (s_i + s_{i+1})$ puede obtenerse la función de partición:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{s_i\}=\pm 1} e^{\beta H} = \sum_{\{s_i\}=\pm 1} e^{\beta J (s_1 s_2 + \dots + s_L s_1) + \beta \mu B (s_1 + s_2 + \dots + s_L)} \\ &= \sum_{\{s_i\}=\pm 1} \prod_{i=1}^L e^{\beta J s_i s_{i+1} + \frac{1}{2} \beta \mu B (s_i + s_{i+1})}. \end{aligned} \quad 2.36$$

Al introducir la matriz de transferencia

$$T = \begin{pmatrix} e^{\beta(J+\mu B)} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta(J-\mu B)} \end{pmatrix} \text{ con elementos dados por:}$$

$$\langle (s_i | T | s_{i+1}) \rangle = e^{\beta J} s_i s_{i+1} + \frac{1}{2} \beta \mu B (s_i + s_{i+1}) \quad 2.37$$

Y rescribiendo la función de partición se tiene

$$\begin{aligned} \sum_{\{s_i\}=\pm 1} \prod_{i=1}^L e^{\beta J s_i s_{i+1} + \frac{1}{2} \beta \mu B (s_i + s_{i+1})} \\ = \sum_{s_1, s_2, \dots, s_L = \pm 1} \langle s_1 | T | s_2 \rangle \langle s_2 | T | s_3 \rangle \langle s_L | T | s_1 \rangle, \end{aligned} \quad 2.38$$

puesto que el conjunto de autoestados es completo,

$$\sum_{s_1 = \pm 1} \langle s_1 | T^L | s_1 \rangle = 1 \quad 2.39$$

Al diagonalizar la matriz T y utilizar propiedades de la traza,

$$Tr(T^L) = Tr(UDU^\dagger)^L = Tr(UU^\dagger D^L) = \lambda_+^L + \lambda_-^L = \lambda_+^L \left[1 + \frac{\lambda_-^L}{\lambda_+^L} \right] \quad 2.40$$

Donde D corresponde a una matriz diagonal con autovalores λ_\pm y U es la matriz unitaria de cambio de base, los cuales se expresan como

$$\lambda_{\pm} = e^{\beta J} \left[\cosh(\beta\mu B) \pm \sqrt{\cosh^2(\beta\mu B) - 2e^{-2\beta J} \sinh(2\beta\mu B)} \right] \quad 2.41$$

$$U = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} u_+ & 1 \\ 1 & u_- \end{pmatrix} \quad 2.42$$

Donde

$$u_{\pm} = e^{\beta J} (\lambda_{\pm} - e^{\beta(U \mp B)}) \quad 2.43$$

En el límite $L \rightarrow \infty$, solo el autovalor λ_+ contribuye a las cantidades termodinámicas. Considerando que $\lim_{L \rightarrow \infty} \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+} \right)^L = 0$, la energía libre de Helmotz se expresa como

$$f(\beta, B) = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L} F(\beta, B) = -\frac{1}{\beta} \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L} \ln[Z] = -\frac{1}{\beta} \ln \lambda_+ \quad 2.44$$

y el parámetro de orden

$$\langle s \rangle = - \left(\frac{\partial f}{\partial (\mu B)} \right)_{\beta} = \frac{\sinh(\beta\mu B)}{\sqrt{\cosh^2(\beta\mu B) - 2e^{-2\beta J} \sinh(2\beta\mu B)}} \quad 2.45$$

Cuando $B \rightarrow 0$ el parámetro de orden también tiende a cero, lo que implica que el modelo de Ising unidimensional con condiciones periódicas no exhibe magnetización espontánea [141].

No obstante como ya se ha mencionado para dimensión $d = 2$, Onsager [139] encontró una transición de fase a temperatura finita. Según su desarrollo la solución exacta para la magnetización en función de la temperatura está dada por

$$m = \left\{ 1 - \left[\sinh \left(\log(1 + \sqrt{2}) \frac{T_c}{T} \right) \right]^{-4} \right\}^{\frac{1}{8}} \quad 2.46$$

Con un punto crítico dado por $2 \tanh^2(2\beta_c J) = 1$ y temperatura crítica

$$\beta_c J = 0.4406868 \text{ o también } T_c = 2.269185 \frac{J}{K_B}.$$

2.18.2. Modelo de Heisenberg

Un modelo aplicable a muchos sistemas magnéticos es el modelo de Heisenberg que se define mediante el siguiente Hamiltoniano:

$$H = -J_z \sum_{\langle i,j \rangle} s_i^z s_j^z - J_{xy} \sum_{\langle i,j \rangle} (s_i^x s_j^x + s_i^y s_j^y) - h \sum_{\langle i \rangle} s_i^z \quad 2.47$$

Donde x , y y z son las etiquetas de los ejes cartesianos en el espacio, J_z representa la interacción con los primeros vecinos en la dirección perpendicular y J_{xy} en la dirección planar x - y [24]. En este modelo, los espines se consideran también confinados en las posiciones de la retícula, pero a diferencia del modelo de Ising, los espines pueden cambiar su dirección en forma continua. En dicho caso hablamos de un modelo de Heisenberg clásico.

El modelo de Heisenberg fue introducido en 1928 y discutido con algún detalle como un modelo para ferromagnetismo en el libro de Van Vleck de 1932 [142]. El formalismo matemático para la solución del modelo de Heisenberg fue desarrollado a través del modelo de Potts [143] [144].

Hamiltonianos como el de Heisenberg, junto con el método de Monte Carlo, permiten simular la energía de un sistema cuando éste pasa a través de una serie de estados asociados a cierta probabilidad, hasta alcanzar el equilibrio termodinámico. Una vez alcanzado este estado, se calculan los promedios de los observables de interés, que para el caso de modelos de espines pueden ser por ejemplo: La energía, magnetización, susceptibilidad magnética o el calor específico.

Dada la notoria semejanza entre el fenómeno del ferromagnetismo explicado por el ordenamiento de los espines y su comportamiento bajo la acción de un campo magnético, y la ferroelectricidad explicada por el ordenamiento de los dipolos eléctricos y su respuesta bajo la acción de un campo eléctrico, cabe la posibilidad de aplicar el método de Monte Carlo a sistemas ferroeléctricos modelados mediante un Hamiltoniano que incluya las interacciones entre dipolos eléctricos, el campo eléctrico y la anisotropía. Este acercamiento a la comprensión del fenómeno de la ferroelectricidad se desarrollará en este trabajo para compuestos PZT.

Capítulo 3

3. Metodología

3.1. Definición de los Modelos Computacionales

Es claro que, un modelo que pretenda simular el efecto magnetoelectrico en este tipo de heteroestructuras, deberá tener en cuenta efectos asociados al mecanismo de portadores de carga en la interfase entre los materiales como son, el corrimiento en la temperatura crítica, la disminución en la magnetización y el cambio en la interacción de FM a AF en las primeras dos capas de la manganita, así como un efecto por longitud de apantallamiento más allá de las capas interfaciales. A continuación se detalla la construcción de dicho modelo, tanto para la capa ferroeléctrica como la ferromagnética.

3.1.1. Diseño de las Bicapas FE/FM

El primer paso consiste en la construcción de un modelo para las bicapas PZT/LSMO; para ello, se utiliza un arreglo rectangular de dimensiones $L \times L \times (d_1 + d_2)$ en las direcciones x, y y z , respectivamente (Figura 3.1 (a)). Las posiciones enteras de este arreglo (i, j, k) representan las posiciones de las celdas unidad del material ferroeléctrico $1 \leq k \leq d_1$ y del material ferromagnético $d_1 + 1 \leq k \leq d_2$. Lo anterior como una aproximación válida en los niveles de dopaje a considerar de ambos compuestos, para los cuales se reporta una estructura cúbica simple (grupo espacial $Pnma$) propia de estas perovskitas, y una similitud entre los parámetros de red de los dos materiales, lo que permite una buena coherencia en la unión de ambas bicapas [145].

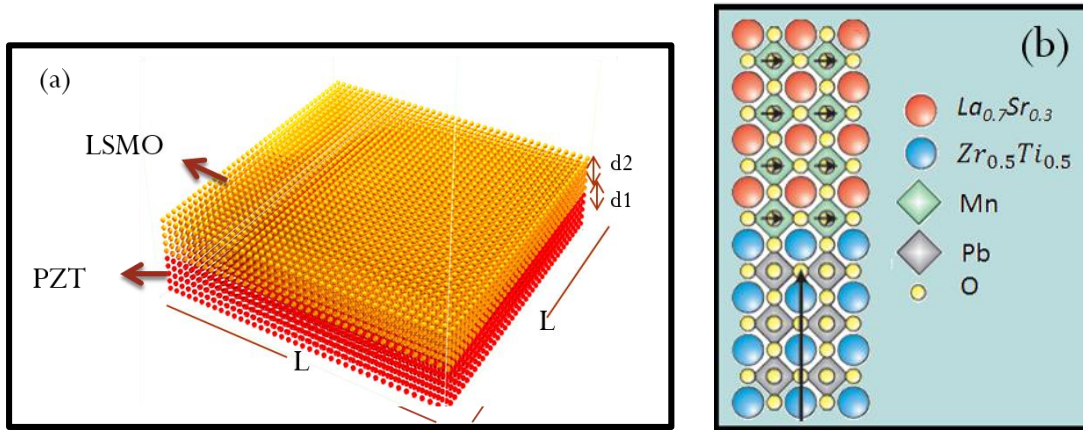


Figura 3.1. (a) disposición de los sitios de la muestra para la asignación de momentos eléctricos (PZT) y magnéticos (LSMO). (b) Representación esquemática de una bicapa de PZT/LSMO

Se eligen condiciones de frontera periódica en las direcciones del plano xy y libres en la dirección z . De esta manera, la bicapa construida se convierte en una superficie extendida infinitamente en xy . Para un observable cualquiera X en un punto Q del sistema, se cumple entonces que $X(Q) = X(Q + L_u)$, $u = 1, \dots, D$. Siendo D la dimensionalidad del sistema y L_u una base ortogonal de vectores de la forma $\vec{L}_u = L_u \vec{v}_u$, donde L_u es el tamaño lineal del sistema en la dirección del eje u con vector unitario \vec{v}_u [146]. En el caso unidimensional, la partícula $i=1$ debe interactuar con la partícula n , lo cual equivaldría a tomar la secuencia que se forma en un anillo o en un toroide en un sistema bidimensional.

Dado que el estudio se llevará a cabo en películas delgadas, se tendrán en cuenta condiciones de periodicidad en el plano de la muestra. Lo anterior, permite simular estas superficies extendidas evitando los efectos de borde. Por otro lado, no se tomarán condiciones periódicas en la dirección del crecimiento, que en este caso elegiremos como el eje z , puesto que no permitiría considerar el efecto del espesor de las películas en el comportamiento del sistema. En la Figura 3.1 (b), se presenta el esquema de una vista parcial lateral de la muestra a simular. La polarización eléctrica del PZT está representada por la flecha más larga y los momentos magnéticos del Mn por flechas más cortas. Para esta configuración en particular, la polarización eléctrica apunta en la dirección $+z$ y los momentos magnéticos en la dirección planar $+x$.

3.1.2. Asignación de Dipolos Eléctricos y Momentos Magnéticos

En la capa ferroeléctrica se asigna a cada punto de la red un dipolo eléctrico con magnitud normalizada. Inicialmente se imponen condiciones de alto desorden o alta temperatura; a cada dipolo se le hace corresponder en forma aleatoria cualquiera de las 6 direcciones $(+x, -x, +y, -y, +z, -z)$, que son las direcciones preferentes de polarización de este compuesto sobre sustratos comúnmente empleados en el nivel de dopaje bajo estudio [147].

Por otro lado, en la capa ferromagnética se asigna a cada punto de la red un momento magnético de magnitud igual al momento promedio por unidad de celda teórico correspondiente al nivel de dopaje del $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, esto es, $|S| = 2\left(\frac{3}{2} * x + 2 * (1 - x)\right) \mu_B$. Para el dopaje a considerar $x = 1/3$ se tiene $|S| = 3.6\bar{6}\mu_B$ (μ_B es el magnetón de Bohr). En forma similar, para alta temperatura o alto desorden magnético, a cada momento magnético se le hace corresponder en forma aleatoria, una dirección cualquiera del espacio (Heisenberg).

3.1.3. Hamiltoniano Propuesto.

El Hamiltoniano usado para describir la interacción entre los sistemas ferroeléctrico y ferromagnético tiene la forma [148].

$$H = H_{FE} + H_{FM} + H_{ME} \quad 3.1$$

Donde H_{FE} y H_{FM} representan los Hamiltonianos para los sistemas eléctrico y magnético, y H_{ME} , la contribución por la interacción magnetoeléctrica entre ambos sistemas.

3.1.3.1 Sistema Ferroeléctrico

Para el sistema con orden ferroeléctrico se utiliza un Hamiltoniano de la forma DIFFOUR [148] [149]

$$H_{FE} = \sum_{\text{in-plane}} U_{ij}^{xy} \hat{u}_i \cdot \hat{u}_j + \sum_{\text{out-of-plane}} U_{ij}^z \hat{u}_i \cdot \hat{u}_j - E \sum_i u^z_i \quad 3.2$$

Donde \hat{u}_i es el vector unitario de polarización eléctrica en el sitio i y u^z_i su componente en la dirección z . U_{ij}^{xy} y U_{ij}^z definen la intensidad de la interacción ferroeléctrica entre pares de dipolos vecinos pertenecientes al mismo plano xy y pertenecientes a distintos planos, respectivamente y E es el campo eléctrico

aplicado en la dirección z . La primera suma se lleva a cabo entre primeros vecinos dentro de un mismo plano y la segunda para interacciones entre primeros vecinos de diferentes planos. Para dar cuenta del efecto de una presión uniaxial P en la dirección z sobre la capa ferroeléctrica, se propone que la intensidad de la interacción eléctrica toma la forma de un potencial de Lennard-Jones:

$$\begin{aligned} U_{ij}^{xy} &= U_0[(1 + \alpha P)^{-12} - 2(1 + \alpha P)^{-6}] \\ U_{ij}^z &= U_0[(1 - \beta P)^{-12} - 2(1 - \beta P)^{-6}] \end{aligned} \quad 3.3$$

$U_0 > 0$ es la intensidad de la interacción eléctrica, correspondiente a $P = 0$. Las cantidades $1 + \alpha P$ and $1 - \beta P$ son proporcionales a los aumentos y disminuciones de la distancias en el plano xy y en la dirección z respectivamente, bajo la acción de la presión P , dando cuenta de la competencia entre los mecanismos de atracción y repulsión eléctrica. Así, un aumento en la presión P , genera un aumento de distancias entre dipolos en el plano xy y una disminución de distancias entre dipolos en la dirección z , generando a su vez una mayor y una menor interacción ferroeléctrica en el plano xy y en la dirección z respectivamente. Lo anterior implica que en este modelo, la compresión de la capa ferroeléctrica en la dirección z , inhibe la polarización en z y favorece la polarización en el plano, lo que concuerda con observaciones experimentales para el PZT. Por otro lado, mayores valores de α y β significarán una mayor incidencia de la presión en la interacción ferroeléctrica. En particular, el caso $\alpha = 1/Y$ and $\beta = \varepsilon/Y$ (Y es el módulo de Young, y ε el coeficiente de Poisson) da como resultado el Hamiltoniano previamente reportado por Laosiritaworn et al. [149].

3.1.3.2 Sistema Ferromagnético

Para el sistema magnético se considera un Hamiltoniano tipo Heisenberg [62]

$$H_{\text{FM}} = H_{\text{exch}} + H_{\text{dip}} + H_{\text{field}} + H_{\text{anis}} \quad 3.4$$

Que en su orden corresponden a las contribuciones por intercambio magnético (*exchange*), interacción dipolar magnética, campo y anisotropía magnetocristalina. Dichas energías del sistema se calculan mediante

$$H_{\text{exch}} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad 3.5$$

Donde J es la integral de intercambio magnético, \vec{S}_i es el momento magnético asociado al sitio i y la suma se recorre para $j = 1, \dots, 6$ primeros vecinos. Algunos modelos suponen un decaimiento exponencial de la interacción de intercambio con la distancia entre momentos magnéticos de la forma

$$J = J_0 e^{-\frac{(a-r_{ij})}{\lambda}}, \quad 3.6$$

donde J_0 y a son la constante de intercambio y el parámetro de red a deformación cero, r_{ij} es la distancia entre el sitio magnético i y su vecino cercano j y λ es una longitud característica que depende del material y da cuenta de la rapidez del decrecimiento [150], [151]. Al someter la muestra a compresión (deformación) en la dirección z , surgen dos contribuciones ferromagnéticas a la J de intercambio, una en el plano (J_{xy}) y otra perpendicular al plano de la misma (J_z),

$$\begin{aligned} J_z &= J_0 e^{\alpha \left(\frac{P}{Y}\right)} \\ J_{xy} &= J_0 e^{\alpha(\epsilon P/Y)}, \end{aligned} \quad 3.7$$

donde $\alpha = a/\lambda$ y se ha reescrito la interacción de intercambio en términos de la presión P , el módulo de Young, Y , y el coeficiente de Poisson, ϵ . Estudios de primeros principios han reportado la aparición diferenciada de estas dos contribuciones y cambios en la temperatura crítica con la deformación, que pueden llegar a varias decenas de grados [152]. Sin embargo, el material bajo estudio, LSMO, se encuentra dentro de los compuestos con electrones fuertemente correlacionados y lo que habría de esperarse de acuerdo a los valores de su módulo de Young y coeficiente de Poisson, sería un aumento de la interacción magnética y de su temperatura crítica al aumentar la compresión en la dirección z de la película. Esta situación no ocurre experimentalmente. Al contrario, al aumentar la compresión en esta dirección, la interacción magnética neta a primeros vecinos disminuye y consiguientemente la temperatura crítica del material. Es sabido que el LSMO presenta un comportamiento magnetostrictivo (por anisotropía de forma) a bajos dopajes de la manganita y podría servir como hipótesis para explicar las diferencias en magnetización con la deformación. Para dopajes en la manganita cercanos a $x = 0,3$ este efecto es menor por la simetría de la celda cúbica y el efecto de la interacción de intercambio magnético domina en el comportamiento del material. A este

respecto mucho más ha de explorarse en relación a este compuesto, enfocándose en complejidad de sus interrelaciones electrónicas [152].

Cuando se crecen películas de LSMO sobre diferentes sustratos, el grado de coherencia entre los materiales en contacto induce tensiones en la muestra que permiten identificar patrones básicos en su magnetización. En la Figura 3.2 se recogen algunos de estos resultados experimentales, observándose como la temperatura crítica decae aproximadamente en forma lineal cuando un esfuerzo compresivo sobre la película, disminuye las dimensiones en su dirección perpendicular. Es notable la reducción de la temperatura crítica que alcanza en estos reportes hasta un $\Delta T_c \approx 43\%$ [153].

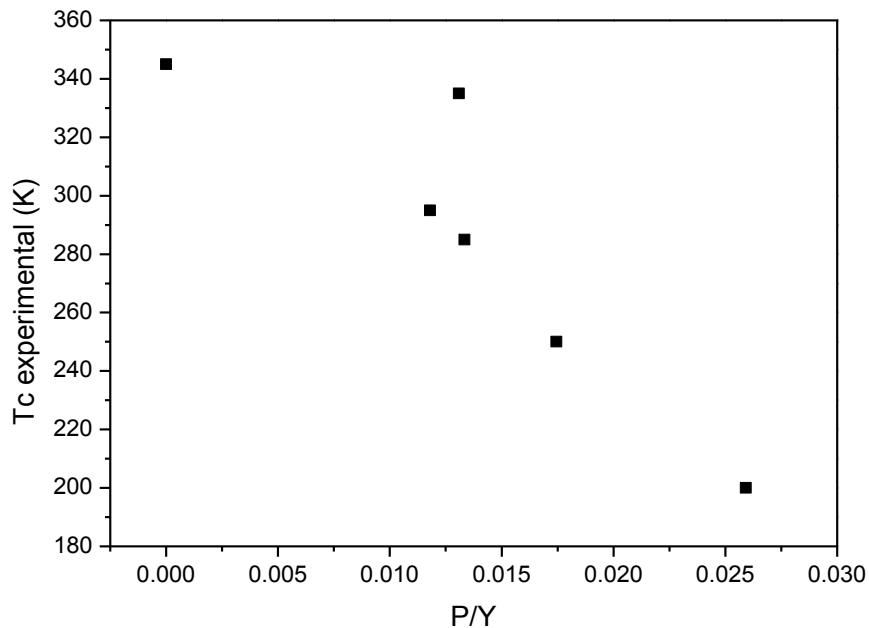


Figura 3.2. Valores de temperatura crítica experimentales de películas de $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ a diferentes deformaciones. Cada deformación corresponde al generado por la diferencia entre los parámetros de red de la manganita con el sustrato empleado (referencia) [153].

Teniendo en cuenta lo anterior se supondrá en este trabajo que la magnitud de la interacción de intercambio, obedece una ley de decaimiento exponencial con la deformación de la estructura P/Y a lo largo del eje z ,

$$J = J_0 e^{-\alpha(P/Y)}, \quad 3.8$$

Como antes, J_0 es el valor de la constante de intercambio a deformación cero, J es el valor de la constante de intercambio promedio a primeros vecinos y α es un parámetro cuyo valor está ligado a la magnitud de los cambios en la temperatura crítica arriba mencionados.

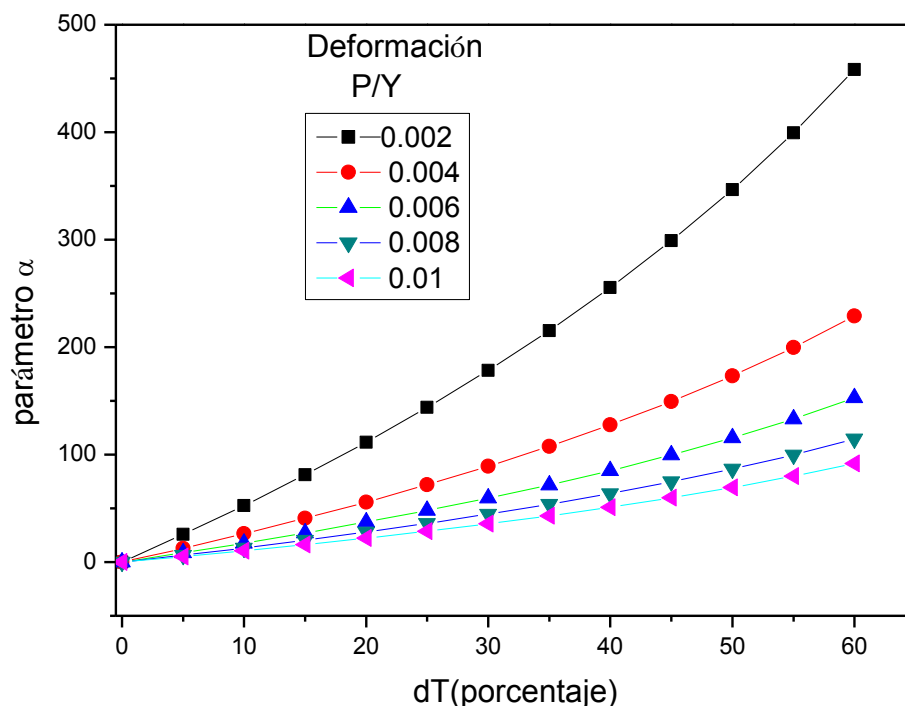


Figura 3.3. Parámetro α vs cambio porcentual en la temperatura crítica para varios valores de deformación.

Una vez identificada la J de intercambio, que reproduce la temperatura crítica del material a deformación cero, es posible calcular en forma aproximada los cambios porcentuales de ΔT_c , que se producen a distintas deformaciones para distintos valores de α , (ver Figura 3.3).

De acuerdo con los valores experimentales reportados anteriormente (Figura 3.2), se tiene que una deformación de la muestra de $P/Y = 0.01$ ocasiona un $\Delta T_c \approx 15\%$. Para este cambio porcentual en la temperatura crítica y en la curva correspondiente a esta deformación, se obtiene $\alpha \approx 16,7$. Debe anotarse que los datos experimentales se usarán para reproducir tendencias en el material, sin olvidar que otros reportes pueden diferir un poco, dada la sensibilidad de la temperatura crítica de este compuesto a variables como tipo y calidad del sustrato, método de crecimiento, calidad de la película obtenida, espesor, tiempo de entre otras.

La contribución al Hamiltoniano debida a la interacción dipolar [143] está dada por:

$$H_{dip} = g \sum_{\substack{r_{ij} < R_c \\ i \neq j}} \frac{\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\vec{S}_i \cdot \vec{r}_{ij}) \cdot (\vec{S}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \quad 3.9$$

Donde para cada posición i de la muestra ferromagnética, la suma barre sobre todos los vecinos j dentro de un radio de corte R_c , para el cual se garantice la convergencia de los resultados. El parámetro g da la medida de la intensidad de la interacción dipolar en el material. Así, el valor relativo de g respecto a J , sirve como parámetro para simular el peso que juega la interacción dipolar en la energía total del sistema. Un valor relativo de g pequeño, corresponderá a materiales con un comportamiento eminentemente ferromagnético y un valor relativo de g grande se corresponderá con materiales donde la interacción dipolar es dominante. El cálculo de esta interacción, incluso para radios de corte de unas cuantas unidades de parámetro de red, tiene un costo computacional elevado y la convergencia de la serie es lenta. Para este trabajo se ha usado un método mixto, que incluye la escogencia de un radio de corte para la interacción uno a uno con los vecinos del sitio magnético y un método del multipolo rápido, para vecinos más alejados, que consiste en la partición de la muestra en cajas o subregiones del sistema, para las cuales se calcula un momento magnético efectivo. Para estos vecinos más alejados, la interacción dipolar se calcula entre el sitio magnético y cada una de las cajas, como si fuera un solo vecino magnético. De esta forma, es posible ampliar el rango de la interacción dipolar a cientos de celdas unidad. No obstante, estudios realizados sobre sistemas 2D han logrado reproducir características relevantes de las estructuras magnéticas utilizando radios de corte pequeños [154].

Por último, y continuando con los demás términos del Hamiltoniano de la capa ferromagnética, se presentan las expresiones correspondientes a la interacción del campo con los momentos magnéticos (Zeeman) y de anisotropía uniaxial en la dirección x ; estos vienen dados por:

$$H_{\text{field}} = -h \sum_i S_i^x \quad 3.10$$

$$H_{\text{anis}} = -K \sum_i (S_i^x)^2$$

h es el campo magnético, K la constante de anisotropía, S_i^x es la componente en x del momento magnético S_i y las sumas barren cada sitio de la muestra.

3.1.3.3 Contribución Magnetoeléctrica

Para el acople magnetoeléctrico o interacción entre los dos subsistemas se propone el término

$$H_{me} = g_{me} \bar{u}_k^z \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad 3.11$$

En esta ecuación g_{me} , es el parámetro que ajusta la intensidad del acople magnetoeléctrico entre la componente en z del desplazamiento eléctrico medio \bar{u}_k^z , y la interacción magnética entre espines vecinos \vec{S}_i y \vec{S}_j de las capas $d1+1$ y $d1+2$ justo arriba de los dipolos eléctricos u_k de las capas $d1$ y $d1-1$ más cercanos a la interfase. En este término, \bar{u}_k^z se ha calculado como el promedio de dichos dipolos dando una medida de la polarización eléctrica en la interfase del material FE.

Mientras que para U y J positivos, se activan las interacciones ferroeléctrica y ferromagnética, para g_{me} y E positivos, se favorece un acople antiferromagnético entre las capas $d1+1$ y $d1+2$, que compite con el acople ferromagnético generado por J . Para simular el mecanismo por acumulación de carga en la interfase [50], se impone al Hamiltoniano la restricción de que el aporte magnetoeléctrico, solo se activa cuando \bar{u}_k^z en el sistema ferroeléctrico de la capa más cercana a la interfase alcanza un valor positivo. Lo anterior se justifica en la medida que es la polarización eléctrica en la interfase del ferroeléctrico, la que ocasiona el fenómeno de apantallamiento en el cual intervienen espines provenientes de la capa ferromagnética. Se asume que para valores negativos o cero del desplazamiento eléctrico medio \bar{u}_k^z en la interfase, el efecto magnetoeléctrico no está presente y el sistema ferromagnético se comporta en vecindades de este sitio como un sistema independiente del ferroeléctrico. Para la simulación se tiene en cuenta la acumulación de portadores en la interfase, no solo para explicar la interacción AF en las capas 1 y 2 del sistema magnético, sino para modelar cambios experimentalmente observados en la temperatura crítica para este mismo tipo de sistemas [136].

En el sistema bajo estudio, se asume que la longitud de apantallamiento va más allá de las primeras dos capas; en éstas, el vaciado de portadores desde el sistema magnético es lo suficientemente fuerte como para ser asociado a un dopaje de un estado AF. Por otro lado, este vaciado también se considera para capas más alejadas de la interfase, que igualmente sufren de una acumulación de huecos, asimilables a dopajes mayores en la región FM del diagrama de fases. Dichos dopajes deben acompañar aumentos en la temperatura crítica. Para lo anterior, en el modelo, se toman dos constantes de intercambio $J1$ y $J2$ para los periodos de acumulación y vaciado de portadores en la interfase de los sistemas

eléctrico y magnético. Para el vaciado de electrones, se utiliza una constante menor que la de la acumulación, con el fin de ser consecuentes con los cambios en el dopaje y la temperatura crítica arriba mencionados.

En trabajos anteriores, donde se estudia mediante la teoría de escalamiento finito [155] el efecto del tamaño sobre el comportamiento magnético en sistemas $L \times L \times d$ equivalentes a los aquí tratados, se reporta como la temperatura crítica aumenta con el número de monocapas. Al comparar con los valores límites, se observa un solapamiento de las dimensionalidades 2D y 3D, en el que dependiendo del espesor, el sistema puede estar caracterizado por una dimensión fraccionaria entre 2 y 3. Para espesores por encima de 8 monocapas la universalidad del sistema se asemeja más a la de un sistema 3D, mientras por debajo de este valor la dimensionalidad disminuye rápidamente [57], [23]. En el presente trabajo, se tiene en cuenta este efecto, notando que los valores experimentales de los compuestos (en bloque) bajo estudio pueden ser usados para el ajuste de parámetros de simulaciones hechas sobre capas con espesor mayor a 8 parámetros de red. Por otro lado, las simulaciones con espesores menores, reflejarán mejor el comportamiento de capas ultradelgadas para las cuales los efectos de bordes y superficies son significativos.

3.1.4. Modelo para la Obtención de la Magnetorresistencia

El modelo que se propone para el cálculo de la magnetorresistencia se basa en los grados de libertad magnéticos de la red y tiene en consideración los siguientes aspectos:

- El modelo de Heisenberg para los espines magnéticos.
- La fórmula de Drude para la conductividad eléctrica.
- La probabilidad de salto del electrón itinerante entre átomos de manganeso vecinos (*hopping*), de acuerdo al modelo del doble intercambio.

Por otro lado se asumen las siguientes simplificaciones:

- El número de portadores es independiente de la temperatura y el campo eléctrico.
- La distorsión de la red por la temperatura es despreciable.
- La fuerza de Lorentz no es significativa debido a la corta trayectoria media

Una vez que la simulación de la capa FM ha alcanzado la estabilización de las fluctuaciones en la magnetización (estado de relajación), se escoge un conjunto de pasos dentro de este estado de equilibrio. Supongamos que en cada uno de estos estados se ubica un electrón en una posición $(1, j, k)$ de la estructura. Este electrón puede migrar hacia cualquier primer vecino con una probabilidad P_{lm} . Según Anderson [106], esta probabilidad es función de la alineación relativa entre los espines t_{2g} de los carozos electrónicos del sitio donde se encuentra el electrón y del sitio vecino. En este trabajo, se asumirá que la probabilidad de salto del electrón desde un sitio l hasta un sitio a m obedece:

$$P_{lm} = t_0 \cos\left(\frac{\theta_{lm}}{2}\right) \quad 3.12$$

donde t_0 es una constante de proporcionalidad que normaliza las probabilidades de salto hacia los primeros vecinos y está dada por $t_0 = (\sum_{mn} P_{lm})^{-1}$ (la suma recorre los seis primeros vecinos). θ_{lm} es el ángulo entre los espines asociados a los sitios l y m . De acuerdo a esta ecuación y en concordancia con el mecanismo del doble intercambio, la probabilidad de salto es máxima cuando los espines se encuentran alineados paralelamente y es mínima cuando su alineación es anti-paralela.

El modelo de Drude [156], implica que la resistividad ρ , es proporcional al tiempo promedio necesario para que un electrón atraviese cierta distancia en la dirección de un campo eléctrico dado. Es posible asumir entonces que la resistividad promedio de la muestra es inversamente proporcional a la probabilidad de salto promedio calculada sobre la totalidad de los sitios magnéticos de la misma. La anterior consideración es usada para la simulación del comportamiento de la resistividad de la capa magnética LSMO, teniendo en cuenta el efecto que sobre dicha resistividad tienen variables como el espesor de la muestra, el campo magnético y la deformación generada por una presión uniaxial. La magnetorresistencia puede calcularse para un campo magnético dado mediante la ecuación 3.13 [157] [158], donde ρ_0 es la resistividad del material a campo cero.

$$MR = \frac{\Delta\rho}{\rho_0} \quad 3.13$$

El diagrama de flujo correspondiente, se ilustra en la Figura 3.4.

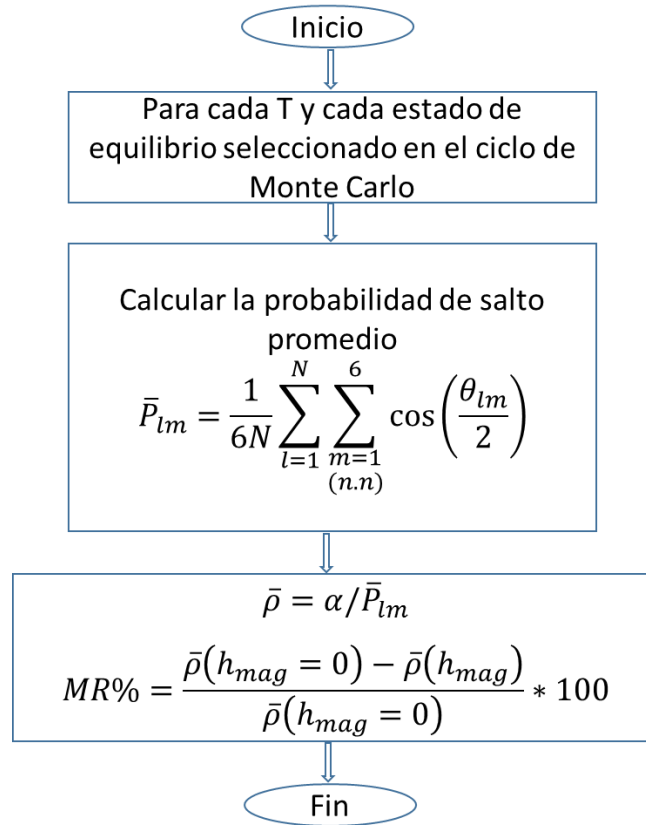


Figura 3.4. Diagrama de flujo para la obtención de la magnetorresistencia

Antes de introducir en el modelo los datos específicos de los materiales bajo estudio, se procedió a realizar simulaciones sobre un modelo genérico, de iones de igual tipo en cada capa con magnitudes del espín y desplazamiento eléctrico normalizadas. Lo anterior para verificar si el comportamiento simulado del sistema se corresponde con comportamientos teóricos y experimentales esperados de carácter general. Estas primeras simulaciones incluyen el efecto de diferentes parámetros y variables del sistema, en la magnetización, polarización eléctrica, resistividad y efecto magnetoelectrico. Una vez comprobado el buen desempeño del modelo, se simularon las capas FM/FE para el sistema LSMO/PZT.

3.2. Cálculo de Observables

Las cantidades más importantes que permiten caracterizar el comportamiento magnético y eléctrico de las muestras simuladas son la energía que se obtiene directamente del Hamiltoniano empleado, la polarización eléctrica de la capa FE y la magnetización de la capa FM por sitio de red. Con estas cantidades, es

posible determinar el calor específico, susceptibilidades eléctrica y magnética, temperaturas críticas, ciclos de histéresis eléctrico, magnético y magnetoeléctrico, resistividad y magnetorresistencia.

El Teorema de Respuesta Lineal o Teorema de Fluctuación establece la proporcionalidad entre las fluctuaciones en una variable y la susceptibilidad de dicha variable a un cierto campo [159], [160]. Este resultado justifica el cálculo de la susceptibilidad, a partir de las mediciones de las fluctuaciones de una variable, obtenidas en las simulaciones Monte Carlo. Es así como el calor específico c , se calcula a partir de las fluctuaciones de la energía E . Para un sistema de N sitios de red [25].

$$c = \frac{k_B \beta^2}{N} [\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2] = \frac{1}{k_B T^2} [\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2] \quad 3.14$$

Además, la magnetización promedio en el equilibrio $\langle |m| \rangle$ sobre todos los estados del sistema como:

$$\langle |m| \rangle = \frac{1}{N(\text{MCS}_{\text{max}} - N_0)} \sum (M_i \cdot M_i)^{1/2} \quad 3.15$$

Donde

$$M_i \cdot M_i = M_i^2 = \left(\sum_{j=1}^N S_{jx} \right)^2 + \left(\sum_{j=1}^N S_{jy} \right)^2 + \left(\sum_{j=1}^N S_{jz} \right)^2 \quad 3.16$$

El índice i indica cada uno de los pasos de Monte Carlo, realizando un barrido completo a la red, el índice j representa cada uno de los átomos de la red FM, MCS_{max} representa el número máximo de pasos de Monte Carlo y N_0 indica el número de pasos de corte, a partir del cual se realizan los promedios en el equilibrio para el cálculo de los observables. La susceptibilidad magnética por espín χ_m está dada por [62]

$$\chi_m = \frac{\beta}{N} [\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2] = \frac{1}{N k_B T} [\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2] \quad 3.17$$

De igual forma, para la capa FE, se calcula la susceptibilidad eléctrica χ_e mediante

$$\chi_e = \frac{\beta}{N} [\langle u^2 \rangle - \langle u \rangle^2] = \frac{1}{N k_B T} [\langle u^2 \rangle - \langle u \rangle^2] \quad 3.18$$

3.3. Criterios de Relajación del Sistema

El primer paso en las simulaciones de los sistemas bajo estudio, consiste en el análisis de escalamiento de tamaño finito. Utilizando esta teoría, se deducen los límites de tamaño para los cuales las películas delgadas tienden al comportamiento en bloque. Igualmente importante es la identificación del número de pasos de Monte Carlo que garantice la relajación del sistema. Lo anterior para asegurar que los promedios para el cálculo de los observables realmente se hagan en el equilibrio termodinámico del sistema. Para este último propósito, se hizo uso de la función de relajación no lineal

$$\phi(t) = \frac{\langle A(t) \rangle - \langle A(\infty) \rangle}{\langle A(0) \rangle - \langle A(\infty) \rangle} \quad 3.19$$

Donde

$$\langle A(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{l=1}^n A^l(t) \quad 3.20$$

$A^l(t)$ es el valor del observable A , en el instante t y $A(\infty)$ se aproxima tomando el valor del observable para el número máximo de pasos de Monte Carlo [57]. La función de relajación ϕ debe cumplir que $\phi(0) = 1$ y $\phi(t \rightarrow \infty) \rightarrow 0$, lo cual se logra tomando un número grande pasos de Monte Carlo, utilizando iteraciones estadísticamente independientes (diferentes semillas del generador de números aleatorios) para promediar $\phi(t)$. El tiempo de relajación integral τ , se define como [62] [137].

$$\tau = \int_0^{\infty} \phi(t) dt \quad 3.21$$

Para la simulaciones presentadas en este trabajo, el número de corte N_0 a partir del cual se empieza a promediar cada observable, se toma mayor a 10 veces el tiempo de relajación integral calculado. De acuerdo a este criterio, las simulaciones se efectuaron sobre 1.5×10^4 configuraciones (MCS_{\max}), descartando los primeros 1×10^4 pasos.

En la Figura 3.5 se observan curvas de relajación características para el subsistema ferromagnético. Se evidencia como al aumentar el número de pasos de Monte Carlo, el sistema tiende hacia el estado de equilibrio termodinámico. De acuerdo al gráfico, las fluctuaciones observadas en la región de los promedios corresponden a una diferencia de 1 espín en 10000

aproximadamente lo cual se asocia a la probabilidad de cambio en la dirección del espín que puede darse a cualquier temperatura $T > 0$.

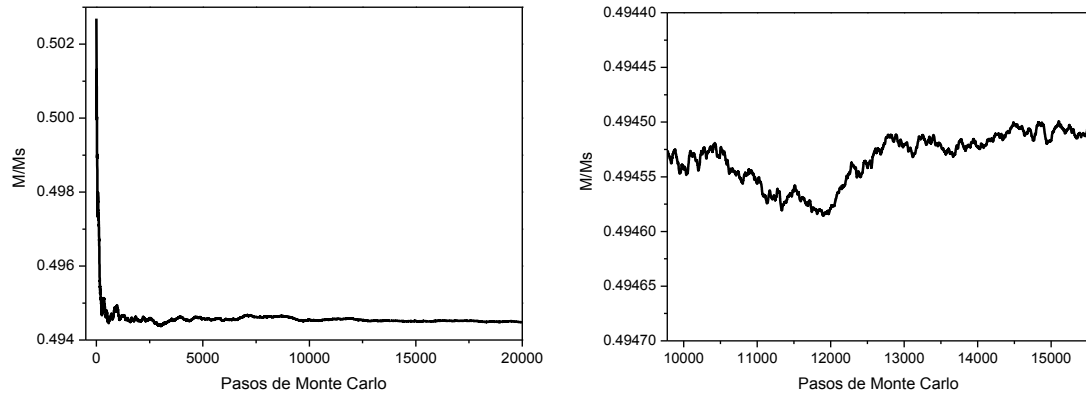


Figura 3.5. Curva de relajación típica del sistema ferromagnético a) a $K_B T = 0.5$. b) detalle para el intervalo donde se calculan los promedios estadísticos.

Capítulo 4

4. Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados de las simulaciones sobre bicapas multiferroicas FE/FM, siguiendo el modelo propuesto y el método de Monte Carlo antes descrito. Primero, se identifican los valores de los parámetros del modelo del subsistema eléctrico que reproducen el comportamiento en bloque para la polarización eléctrica y la temperatura crítica del compuesto PZT. Se consideran las transiciones de fase paraeléctrica-ferroeléctrica y el fenómeno de histéresis eléctrica. Lo anterior, se llevó a cabo variando la relación de deformación (P/Y), el campo eléctrico aplicado y el espesor de la muestra. A continuación se hace la presentación de resultados correspondiente al subsistema magnético, inicialmente sin considerar una interacción magnetoeléctrica entre las capas. Se ajustan los parámetros de este sistema para reproducir el comportamiento magnético del compuesto LSMO y se analizan escenarios variando el espesor, la deformación y el campo magnético. Así mismo, se considera el efecto de una interacción dipolar fuerte sobre el subsistema magnético, obteniéndose configuraciones magnéticas ajedrezadas y laberínticas teórica y experimentalmente reportadas en otros trabajos. Posteriormente, se identifica el efecto del término de interacción magnetoeléctrica sobre las curvas de acumulación, depleción e histéresis magnética, al tener en cuenta diferentes longitudes de apantallamiento. Se estudia igualmente la variación del efecto magnetoeléctrico al introducir la interacción dipolar bajo diferentes condiciones. Luego se presentan las simulaciones correspondientes al comportamiento resistivo del sistema magnético sin considerar el efecto magnetoeléctrico. Lo anterior, para constatar la validez del modelo propuesto para la resistencia, al comparar los resultados obtenidos con los experimentales reportados para el LSMO.

Por último se presentan y discuten los resultados obtenidos en la simulación del sistema acoplado PZT/LSMO. Se analiza el comportamiento eléctrico, magnético, magnetoeléctrico y magnetoresistivo de las bicapas respecto a la temperatura, presión, espesor campo eléctrico y magnético.

4.1. Simulación de la Película Delgada Ferroeléctrica (PZT)

En primer lugar, se encuentra que para valores positivos del parámetro de acople ferroeléctrico U_0 , definido previamente en la ecuación 3.3, el sistema experimenta una clara transición de fase hacia un ordenamiento ferroeléctrico a bajas temperaturas. En la Figura 4.1 (a) y 4.2 se muestra la curva de energía en función de la relación T/T_c y de polarización eléctrica en la dirección $+z$ respectivamente. A temperaturas cada vez más bajas, el sistema toma valores de energía cada vez más bajos, correspondientes a un estado fundamental ferroeléctrico con todos los dipolos alineados en la dirección $+z$. A medida que la temperatura aumenta la energía también se incrementa, con un punto de inflexión asociado a la transición orden/desorden (ferroeléctrico/paraeléctrico). Esta transición reflejada en la energía del sistema, se hace más evidente al tomar como variable el calor específico (la derivada de la energía respecto a la temperatura) $C_v = \frac{dH}{dT}$ (Figura 4.1(b)). El pico de la curva marca la ubicación de la temperatura crítica del material. A bajas temperaturas, los dipolos eléctricos están prácticamente congelados y aumentos en la temperatura causan pequeños incrementos en la energía; por otro lado, cuando la temperatura se acerca a la temperatura de Curie, la capacidad calorífica asume un comportamiento asintótico. Pequeños cambios en la temperatura ocasionan grandes variaciones en la energía del sistema, identificando el punto donde se rompe por completo el orden del sistema.

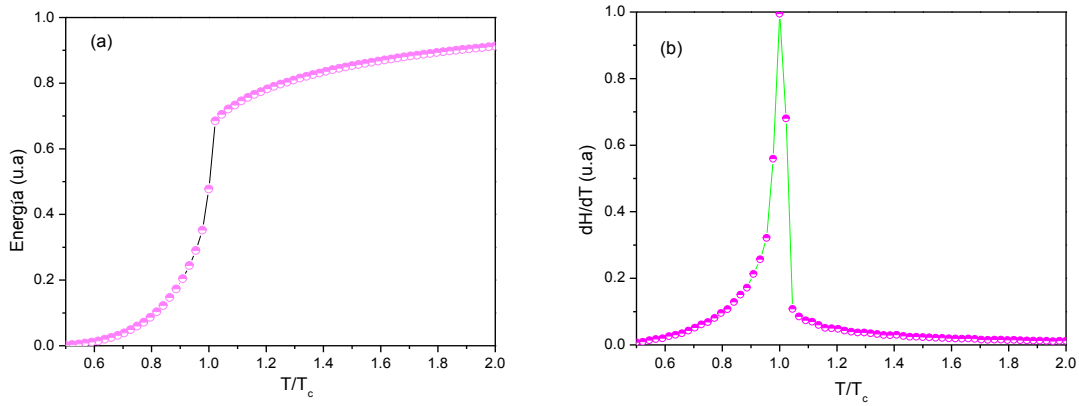


Figura 4.1. (a) Comportamiento de la energía de la capa ferroeléctrica con la temperatura del sistema (b) Derivada de la energía del sistema respecto a la temperatura. $d_1 = 9$ y $L = 40$ c.u (celdas unidad).

En la Figura 4.2 se observa la influencia de la temperatura en la polarización y la susceptibilidad eléctrica del sistema. Las curvas simuladas a presión cero son típicas de una transición de una fase ferroeléctrica a una paraeléctrica. La susceptibilidad eléctrica es una medida de la rapidez de cambio de la polarización eléctrica con respecto a la temperatura. Así, a bajas temperaturas, el cambio en la polarización con la temperatura es mínimo (dipolos congelados); por otro lado, a temperaturas, altas mayores a T_c , el desorden es alto y el incremento de temperatura causa igualmente mínimos cambios en la polarización. En regiones cercanas a T_c , al igual que ocurre con la capacidad calorífica, el comportamiento es asintótico, debido al cambio brusco en el orden del sistema y el pico asociado a la susceptibilidad coincide con el punto de inflexión de la curva de polarización.

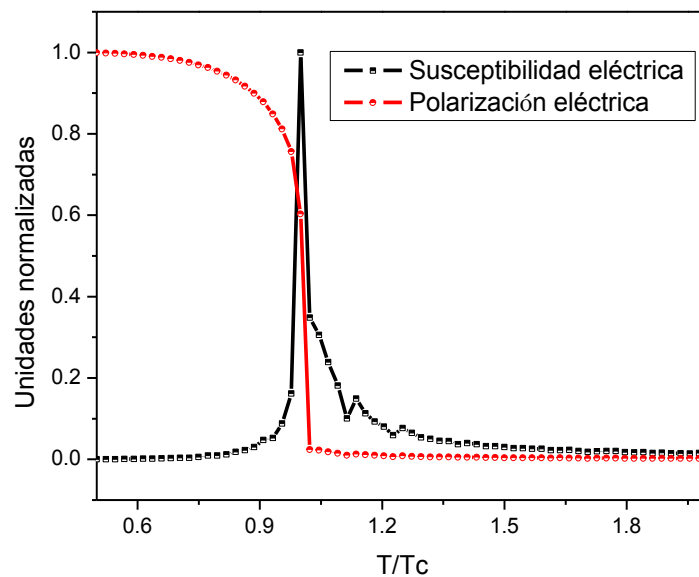


Figura 4.2. Dependencia del módulo de la polarización eléctrica en la dirección +z (línea en rojo) y susceptibilidad eléctrica por sitio eléctrico (línea en negro) para un tamaño $L = 40$ y $d_1 = 9$ c.u. Las curvas han sido normalizadas para su comparación.

Es sabido que el tamaño del sistema considerado para la simulación influye notablemente en su comportamiento. Por ejemplo, para sistemas de capas delgadas, como el estudiado en este trabajo, la temperatura crítica del material aumenta con el espesor, hasta un valor asintótico, que puede tomarse como la temperatura crítica en bloque [23]. Dichos cambios pueden ser explicados desde la teoría de escalamiento finito y están fuertemente ligados a la diferencia de coordinación entre los dipolos de la superficie del material y los dipolos no superficiales. Lo anterior exige una cuidadosa selección de los valores en los parámetros del sistema y extensas simulaciones que permitan asegurar que la temperatura en bloque del sistema simulado, se corresponda con la temperatura en bloque reportada experimentalmente para el PZT ($T \approx 648 K$) [28]. En la Figura 4.3 se presentan curvas de polarización y susceptibilidad correspondientes a un valor de $U_0 = 33.0 me$ y diferentes valores del espesor, d_1 , de la capa ferroeléctrica (PZT). En estas figuras se observa el mencionado corrimiento en la temperatura crítica. Por otro lado, en la Figura 4.4 se graficó la temperatura crítica del material respecto al recíproco del espesor de la capa, evidenciándose un comportamiento lineal que al ser extrapolado para el caso $\frac{1}{d_1} \rightarrow 0$, y determinando el intercepto con el eje vertical, da como resultado una temperatura teórica de bloque concordante con la reportada experimentalmente.

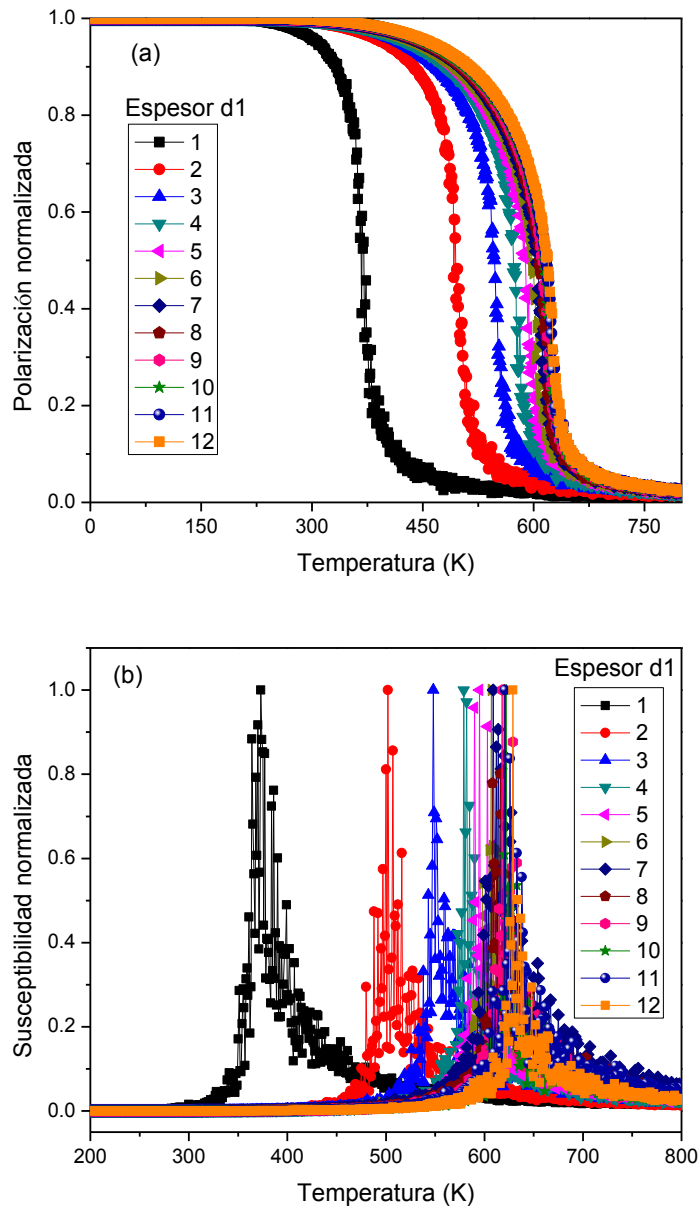


Figura 4.3. (a) Curvas de polarización eléctrica y (b) susceptibilidad, correspondientes a un valor de $U = 33.0 me$ y diferentes valores del espesor d_1 en celdas unidad, de la capa ferroeléctrica (PZT)

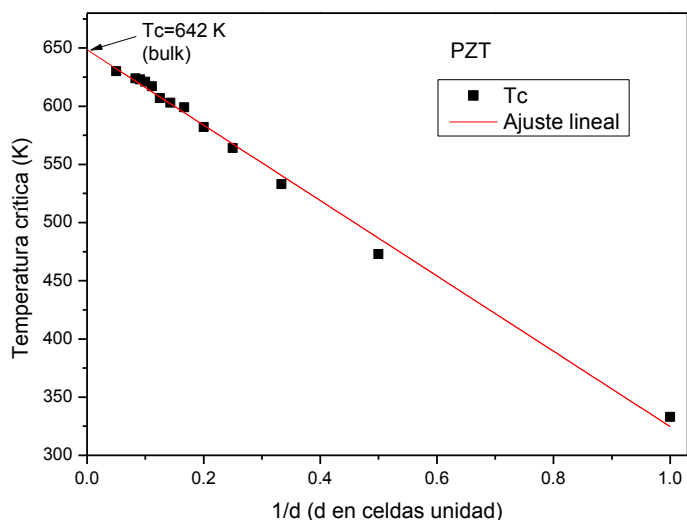


Figura 4.4. Estudio de efecto de tamaño. Temperatura crítica vs $1/d$ para la capa ferroeléctrica de PZT (el espesor d está dado en celdas unidad)

La Figura 4.5 muestra los resultados de estudios de primeros principios de la temperatura crítica de películas de PZT en función del espesor. El comportamiento reportado concuerda con los resultados obtenidos en este trabajo por el método de Monte carlo.

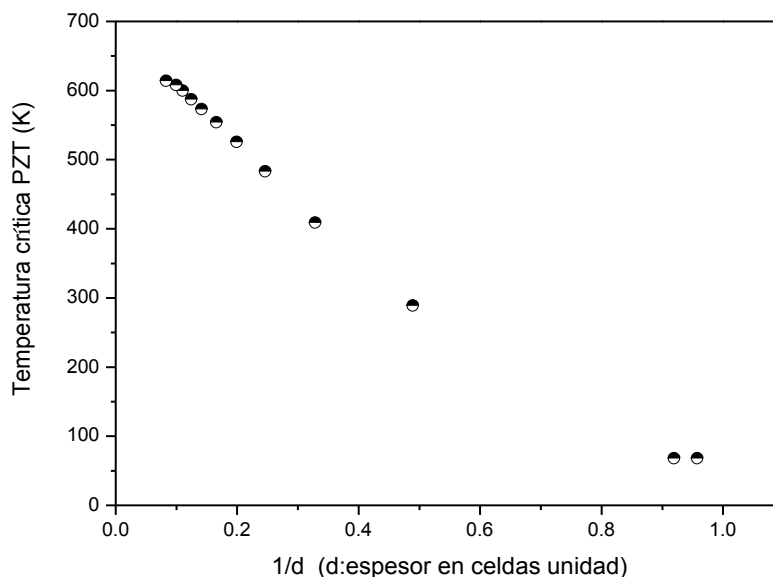


Figura 4.5. Estudio de la temperatura crítica de PZT en función del espesor por medio de primeros principios. (adaptado de [161])

Por otra parte, el efecto de las dimensiones del sistema en la dirección planar (xy), se ve fuertemente disminuido por las condiciones periódicas impuestas y

es despreciable para los valores de L escogidos para las simulaciones presentes en este trabajo.

Por lo anterior, puede decirse que, dimensiones del sistema con temperatura crítica cercana a 642 K representan mejor a los sistemas experimentales en bloque y aquellas con temperaturas menores, más alejadas reflejarán de manera más adecuada el comportamiento de películas delgadas.

En la Figura 4.6 se muestra el comportamiento de los ciclos de histéresis eléctricos al variar el espesor. Se observan ciclos de histéresis cuadrados con un campo eléctrico coercitivo que aumenta rápidamente con el espesor, hasta un valor límite de $2.4 (E/U_0)$ asociado al comportamiento en bloque. En la Figura 4.7 se muestran ciclos de histéresis ferroeléctrica a diferentes temperaturas. Se observa como el campo coercitivo disminuye al aumentar la temperatura y como los ciclos de histéresis cuadrados, van cambiando a formas más suaves. Lo anterior puede entenderse, teniendo en cuenta que a bajas temperaturas, el acople ferroeléctrico entre los dipolos es dominante, obligando a que cualquier inversión en la polarización ocasionada por el campo eléctrico ocurra en bloque, es decir, de manera simultánea para todos los dipolos. Al aumentar la temperatura, se introduce a la vez un desorden creciente en la alineación de los dipolos eléctricos. Este desorden, implica la formación de regiones de la muestra donde a un campo eléctrico determinado le es posible invertir los dipolos y otras regiones en que no le será posible, necesitándose un campo mayor para hacerlo. Esto ocasiona que a temperaturas mayores la inversión total de la muestra requiera de un gradiente de campos eléctricos, lo que se traduce en la pérdida de la cuadratura de los ciclos de histéresis. De acuerdo con Peláiz-Barranco y sus colaboradores, regiones con diferentes polaridades aparecen a ciertas temperaturas. El número de regiones, tamaño e interacción entre ellas depende de la temperatura [162]. Por otro lado, el escaso número de grados de libertad para la dirección que pueden tomar los dipolos, se traduce en curvas de relajación de rápida convergencia hacia el equilibrio (Figura 4.8).

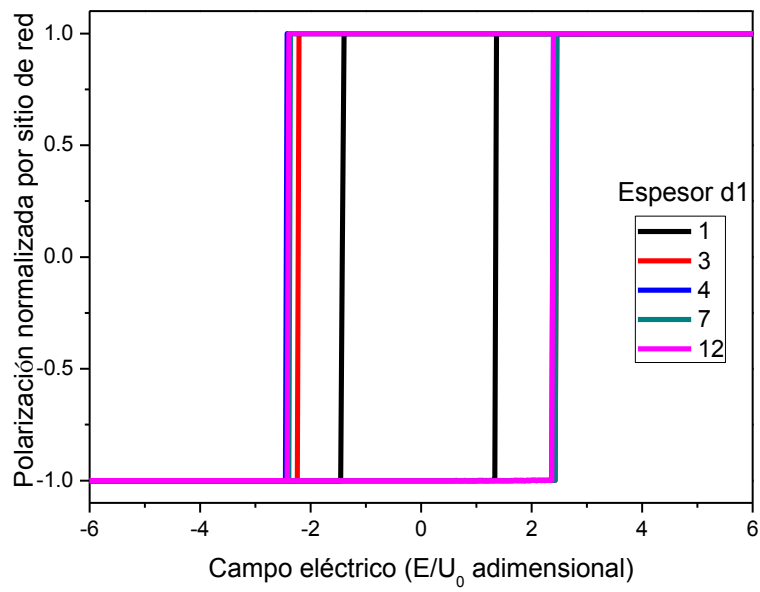


Figura 4.6. Ciclos de histéresis eléctrica en función del espesor de la capa ferroeléctrica $d1$ en celdas unidad, simulados a $T=80K$

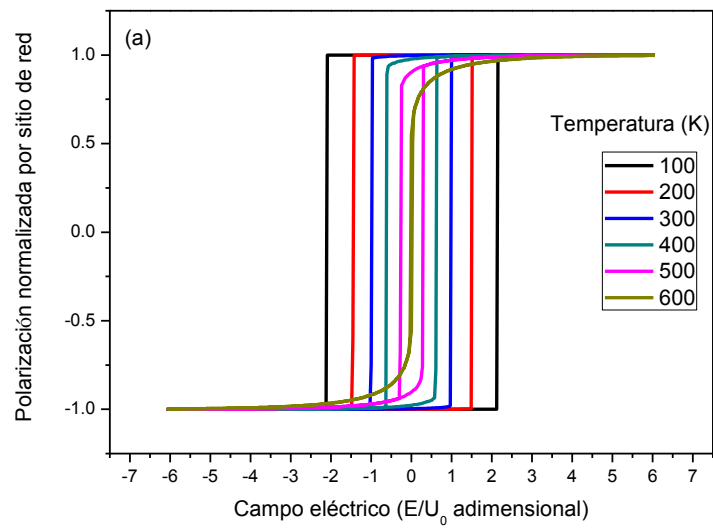


Figura 4.7. Ciclos de histéresis simulados a varias temperaturas.

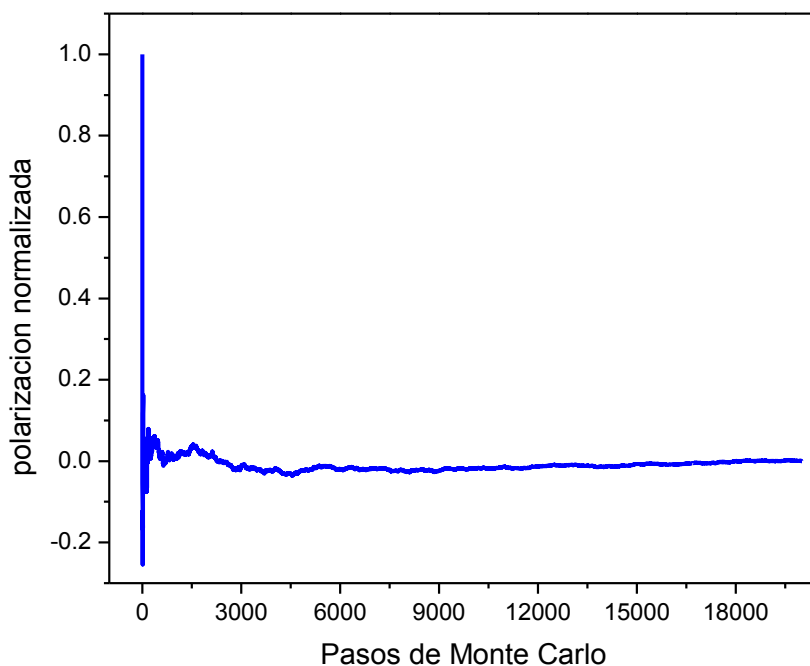


Figura 4.8. Polarización como función del número de pasos de Monte Carlo para una muestra de tamaño $L=40$ y una temperatura de 600 K .

Las curvas de polarización y susceptibilidad eléctrica en función de la temperatura se muestran en la Figura 4.9 (a) y (b), para diferentes valores de presión (deformación P/Y). Los gráficos muestran una disminución en la temperatura crítica y en la intensidad de los picos de susceptibilidad al aumentar la deformación P/Y . En el rango $0 < P/Y < 0.005$ las curvas alcanzan un máximo en la polarización con el 100% de los dipolos alineados en la dirección $+z$. Por otro lado, para deformaciones mayores, el sistema presenta una caída significativa en la polarización. En particular, para $P/Y=0.0055$, la polarización aumenta suavemente al enfriarse el sistema, alcanzándose un máximo a una temperatura $T \approx 350\text{ K}$, a partir del cual la polarización eléctrica disminuye hasta alcanzar un mínimo de aproximadamente el 10% de la polarización máxima. Desde el punto de vista del modelo DIFFOUR empleado para la capa de PZT, la compresión de la muestra en la dirección $+z$, está ligada a la disminución de las distancias entre dipolos eléctricos. Lo anterior, implica a su vez, una disminución en la intensidad de la interacción y la polarización eléctrica del sistema en esta misma dirección. Por otro lado, el Hamiltoniano DIFFOUR, tiene en cuenta dos contribuciones para la interacción entre dipolos eléctricos, una en la dirección z y otra en la dirección planar xy . El comportamiento observado en el rango $0 < P/Y < 0.005$ implica que el término

dominante es el correspondiente a la interacción en el eje z , lo cual determina la máxima polarización en este eje, a bajas temperaturas.

Para el caso determinado por la deformación $P/Y= 0.0055$, se tiene que el comportamiento a $T > 350 K$, está dictado por la interacción entre dipolos eléctricos en la dirección $+z$, en tanto que para $T < 350 K$, la dirección $+z$ se convierte en un eje duro para la polarización eléctrica y los dipolos eléctricos se alinean en otras direcciones. Según el modelo propuesto para la capa ferroeléctrica, la intensidad de la interacción en la dirección $+z$, disminuye con al aumentar el valor de la deformación P/Y . En otras palabras, para $P/Y= 0.0055$, ocurre una reorientación de los dipolos eléctricos. Lo anterior explica la disminución en la polarización eléctrica en la dirección $+z$ a bajas temperaturas, en tanto que el valor de la polarización del 10%, que aún persiste en este eje, puede asociarse al campo eléctrico actuante en esta dirección durante el enfriamiento. Para $P/Y \geq 0.006$, la deformación es lo suficientemente grande como para generar descenso significativo de la polarización eléctrica en la dirección $+z$, aún a bajas temperaturas.

Desde el punto de vista físico, la compresión de la capa ferroeléctrica disminuye la deformación de las celdas de PZT con respecto a su geometría cúbica, inhibiendo de esta forma la formación de dipolos eléctricos por el mecanismo de polarización iónica.

Hong & Fang [163] realizaron un estudio sistemático de carácter teórico sobre nanoestructuras de PZT usando la teoría LGD (Landau- Ginzburg-Devonshire). Esta teoría predice que para esta clase de ferroeléctrico, una presión de 100 MPa puede ocasionar un cambio de unos 20 °C en la temperatura de transición. Para explicar este cambio se han propuesto dos mecanismos que compiten entre sí. Por un lado, la presión uniaxial causa una disminución en la distancia entre dipolos, lo cual a su vez genera un incremento en la intensidad del acople ferroeléctrico y por lo tanto una mayor temperatura de transición. Por otro lado, la presión uniaxial causa un desplazamiento del catión Zr/Ti hacia una posición más simétrica en la celda, reduciendo la magnitud del dipolo eléctrico y por lo tanto disminuyendo también el acople ferroeléctrico, lo que se traduce en menores temperaturas críticas.

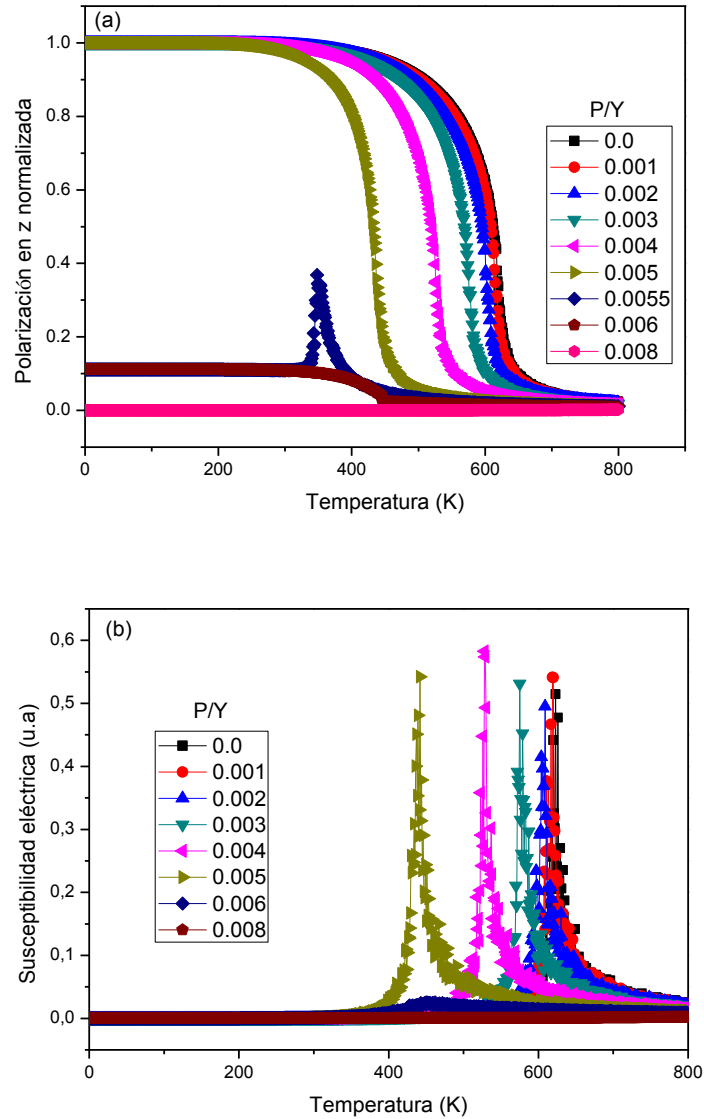


Figura 4.9. a) Curvas de polarización vs temperatura b) Curvas de susceptibilidad vs temperatura para diferentes valores de deformación.

En las Figura 4.10 (a) y (b), se muestran ciclos de histéresis eléctrica a diferentes valores de P/Y para $T=500 K$, en estos, se observa una reducción en el área, campos coercitivos y magnetización remanente al aumentar la presión. Dicho aumento en la presión inhibe completamente la formación del ciclo ferroeléctrico, cuando se alcanza un valor de $P/Y=0.005$. Reportes experimentales de ferroeléctricos y en particular de sistemas PZT coinciden razonablemente bien con el comportamiento obtenido en las simulaciones. [164] [165] [166] [167] [168]. En la Figura 4.11 se presentan ciclos de histéresis experimentales del compuesto PZT, sometido a varios valores de presión uniaxial (0-400 MPa). Se observa como la compresión de la muestra ocasiona la

reducción en los campos coercitivos y la polarización remanente, con un comportamiento cualitativamente concordante con el encontrado para las simulaciones realizadas [169]

De acuerdo con ([170] y [171]), las propiedades de los materiales ferroeléctricos se originan de dos contribuciones básicas, una intrínseca, que es la respuesta a dominios simples, y una extrínseca que proviene de los movimientos de las paredes de dominio. Cuando un esfuerzo mecánico se aplica a un material ferroeléctrico, la estructura de sus dominios cambiará para mantener la energía de dichos dominios en un mínimo [172]. Bajo la acción de un esfuerzo uniaxial, la estructura de dominios de las cerámicas ferroeléctricas pueden sufrir, inversión de dominios, reconfiguración de las paredes de dominios, cambios en la tasa de envejecimiento y fenómenos de depolarización [170]. Nuevamente, desde el punto de vista del modelo, el aumento de la presión en el eje y , ocasiona que el mínimo de la energía del Hamiltoniano ocurra para estados donde la polarización en el eje z , sea menos probable. Esto debido a la disminución en el valor del término correspondiente a la intensidad de la interacción ferroeléctrica en z entre dipolos vecinos.

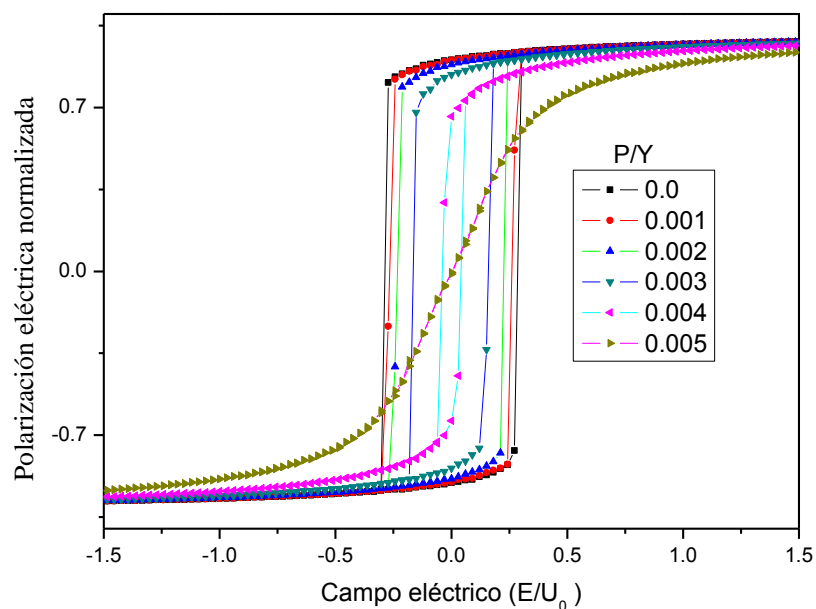


Figura 4.10. Ciclos de histéresis para diferentes relaciones de estrés (P/Y) a $T=500 K$

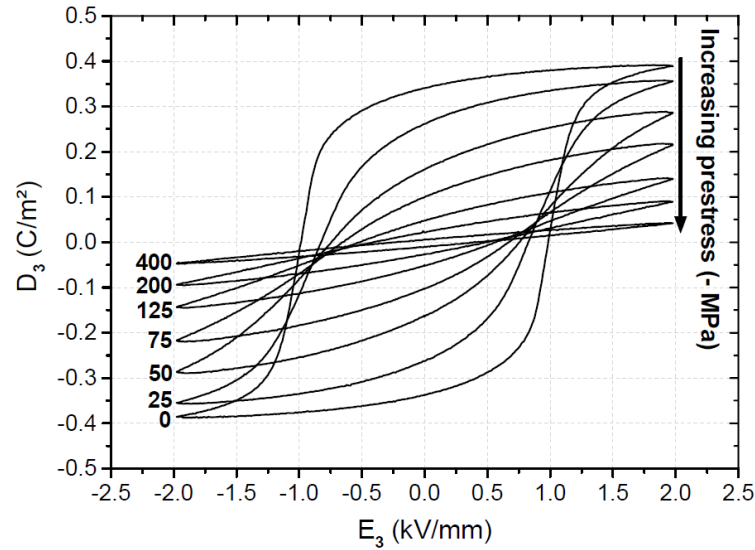


Figura 4.11. Ciclos de histéresis experimentales de un compuesto PZT con composición cercana a la frontera morfotrópica (tomada de [169]).

Por otro lado, al aumentar el campo eléctrico en la dirección perpendicular al plano, se produce un corrimiento horizontal de las curvas de polarización hacia mayores valores de temperatura, acompañado de mayores valores de polarización y pendientes más suaves (Figura 4.12). En este caso, es el término del campo en el modelo, el que tiende a minimizar la energía para alineaciones de los dipolos en su misma dirección. Esto significa que mayores campos generan mayores polarizaciones a mayores temperaturas, lo que explica el corrimiento en la temperatura crítica presentado.

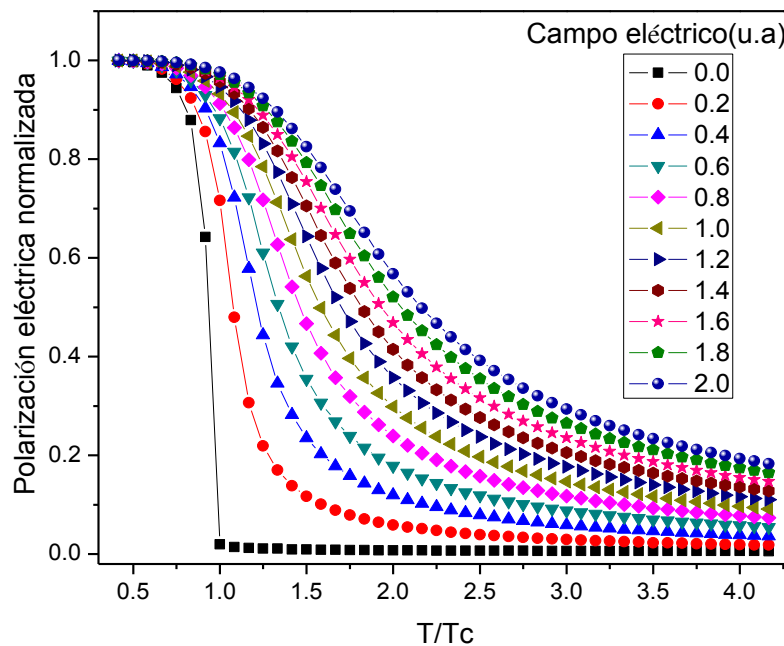


Figura 4.12. Efecto del campo eléctrico en las curvas de polarización

Es sabido que el desempeño en materiales como el PZT, está fuertemente influenciado por la calidad y los métodos de crecimiento empleados. Las estructuras reales pueden diferir de aquellas ideales propuestas en las simulaciones. En particular, las muestras pueden involucrar impurezas o porosidades que en general disminuyen la intensidad de las interacciones entre dipolos eléctricos. Para modelar el efecto de impurezas no ferroeléctricas en la capa de PZT, se incorporaron a la muestra simulada, de manera aleatoria sitios con desplazamiento eléctrico cero.

La Figura 4.13 muestra los ciclos de histéresis correspondientes a diferentes porcentajes de impurezas no ferroeléctricas en el rango (0-40%). El incremento de estas impurezas genera una reducción en la temperatura crítica y en las áreas de los ciclos como se aprecia en la Figura 4.14. Aunque esta clase de defectos (o dopantes) no interactúan ferroeléctricamente con los demás sitios de la red, si implican un menor número de estados de polarización para el sistema generando menos interacciones dipolo-dipolo y reducciones en la formación de dominios. El efecto del contenido de estos defectos es notorio por lo que puede ser usado como parámetro para el control de las características ferroeléctricas estudiadas. Para porcentajes altos de las impurezas no ferroeléctricas mayores a 40%, la muestra presenta ciclos de histéresis con áreas menores al 3% de aquella correspondiente a la muestra sin sitios no ferroeléctricos. Experimentalmente se ha reportado el cambio el cambio del área de histéresis por la influencia de dopantes en el comportamiento eléctrico de materiales PZT, lo cual incluye efectos de *imprint* (corrimiento de los ciclos) por dipolos congelados y fatiga del material

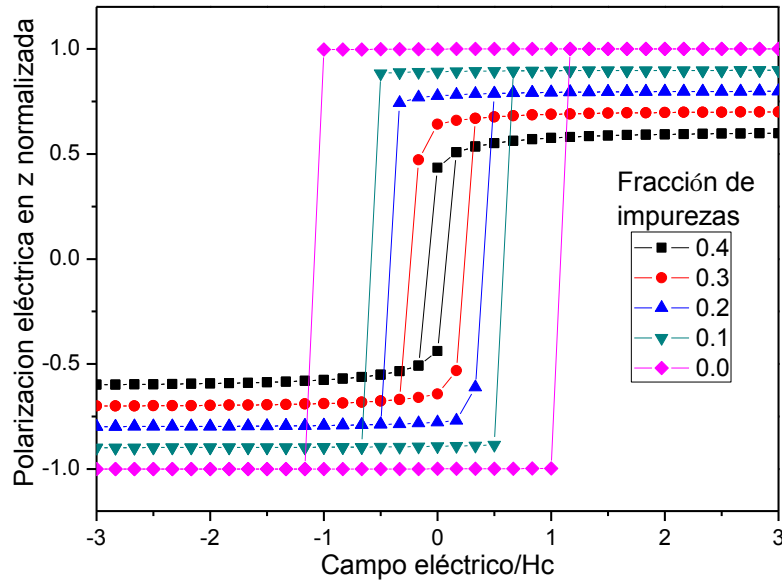


Figura 4.13. Efecto de impurezas no-ferroeléctricas en los ciclos de histéresis eléctricos a $T=100\text{ K}$.

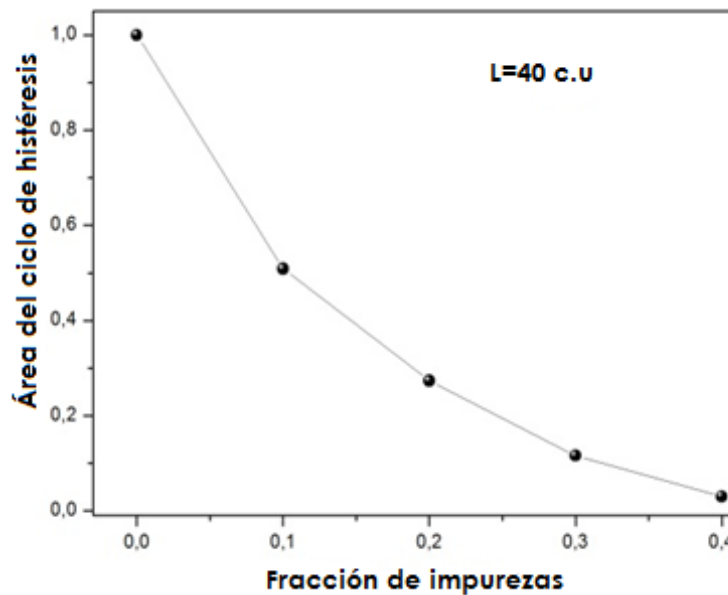


Figura 4.14. Relación del área de histéresis y el contenido de impurezas no-ferroeléctricas

En conclusión, se llevaron a cabo simulaciones sobre la capa ferroeléctrica utilizando un modelo DIFFOUR y el método de Monte Carlo. Mediante un estudio de efecto de tamaño fue posible identificar valores para los parámetros del sistema que permitieran modelar el comportamiento en bulk de la polarización eléctrica para el material PZT. Así mismo, se reprodujo el comportamiento experimental de este material para curvas de polarización y susceptibilidad vs temperatura, y ciclos de histéresis ferroeléctrica. Lo anterior

variando el campo eléctrico, el espesor y la deformación de la muestra generado por un esfuerzo uniaxial. A continuación se aborda la presentación de los resultados correspondientes a la muestra magnética.

4.2. Simulación de la Película Delgada Ferromagnética (LSMO)

4.2.1. Variación de la Constante de Intercambio J

En primer lugar se estudió el comportamiento magnético del sistema de películas delgadas aplicando el modelo de Heisenberg al variar la constante de intercambio J , sin incluir ninguna otra contribución adicional a la energía del Hamiltoniano.

En las figuras (Figura 4.15 (a)) y (Figura 4.15 (b)), se muestran las curvas de magnetización y susceptibilidad magnética. Se observa como el aumento en la constante de intercambio magnético, J , genera un corrimiento de la temperatura crítica del sistema hacia mayores valores. Esto se evidencia a partir de los valores de temperatura correspondientes a los puntos de inflexión de las curvas de magnetización y de los picos de la curva de susceptibilidad magnética.

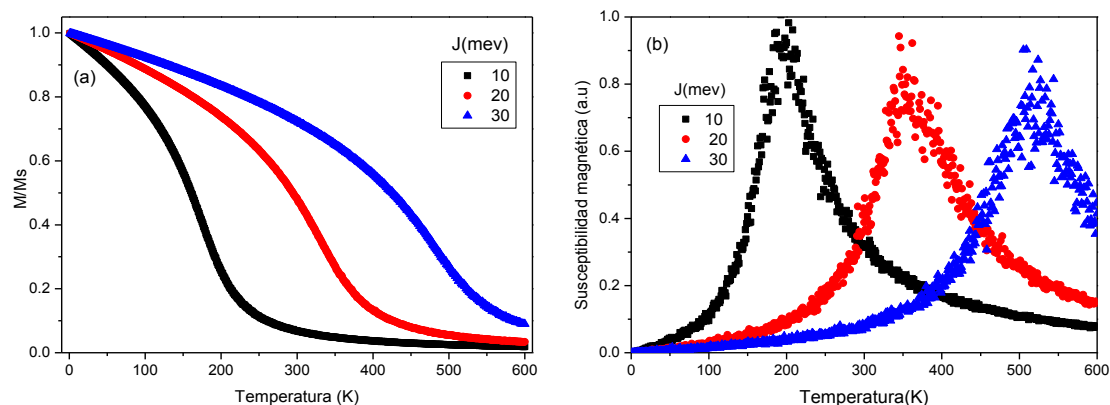


Figura 4.15. Curvas de magnetización (a) y susceptibilidad (b) respecto a la temperatura para diferentes valores de la constante de intercambio J para una capa magnética de espesor $d_2 = 9$ c.u.

Mayores valores de la constante de intercambio, significan un mayor acople ferromagnético entre primeros vecinos, lo cual implica a su vez la necesidad de mayores temperaturas para eliminar el orden magnético. En todos los casos, la

muestra se comporta como un monocristal de un material ferromagnético, formando un solo dominio FM a bajas temperaturas. Lo anterior se evidencia por la alta magnetización a bajas temperaturas y por un seguimiento detallado a los momentos magnéticos de la muestra. En todas las curvas de magnetización, a bajas temperaturas los momentos magnéticos están prácticamente congelados y la variación en temperatura produce pequeños cambios en la magnetización (pendiente suave de la curva). En forma similar, a altas temperaturas $T > T_c$, el desorden en las direcciones de los momentos magnéticos es alto y posteriores aumentos en la temperatura generan también pequeños cambios en la magnetización que, a altas temperaturas es mínima. Por otro lado, en la región cercana a la temperatura crítica, la curva toma su máxima pendiente indicando el máximo cambio orden (ferromagnético)-desorden (paramagnético).

En la Figura 4.16 (a) y (b) se presentan curvas de magnetización vs temperatura y de comportamiento de la temperatura crítica respecto al recíproco del espesor respectivamente, correspondientes a un valor de la constante de intercambio magnético a presión cero $J_0 = 22.05 \text{ meV}$. Se observa como al aumentar el espesor, las curvas de magnetización exhiben un corrimiento hacia mayores valores de temperatura, acercándose de manera asintótica a una curva maestra asociada al comportamiento en bloque del material. Para este valor de la constante de intercambio, se obtiene mediante una aproximación lineal, una temperatura crítica en bloque que se ajusta a la reportada para el LSMO ($T_c \approx 369 \text{ K}$) [26]. Este comportamiento de las curvas de magnetización y de temperatura crítica al variar el espesor de las muestras simuladas se explica mediante la teoría de escalamiento finito. Dicha teoría muestra como el comportamiento magnético está fuertemente influenciado por el tamaño de las muestras, que entre otros aspectos está directamente relacionado con el área superficial y por ende con el número de coordinación de los momentos magnéticos. Dichas diferencias se hacen cada vez menos significativas a medida que aumenta el tamaño de la muestra o como en nuestro caso el espesor de la misma.

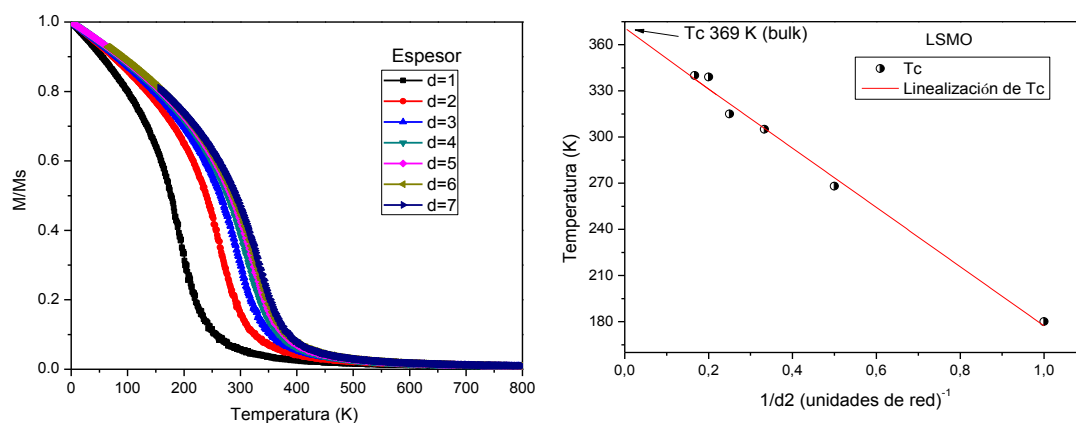


Figura 4.16 (a) Curvas de magnetización vs temperatura para diferentes espesores d_2 (en celdas unidad) de películas de LSMO (b) Comportamiento de la temperatura crítica con $1/d_2$.

Es bueno aclarar como los reportes experimentales de la temperatura crítica del LSMO difieren notablemente de acuerdo al tipo de sustrato utilizado, técnica y condiciones de crecimiento entre otros factores, con un rango que puede ir desde 350 K hasta 375 K [19]. Con la constante hallada anteriormente ($J_0 = 22.05 \text{ meV}$), fue posible simular los ciclos de histéresis magnéticos correspondientes, observándose que el campo magnético coercitivo crece linealmente con la disminución del recíproco del espesor de la capa (Figura 4.17 (a) y (b)). Comportamientos cualitativamente semejantes a los aquí simulados para la capa de LSMO han sido referenciados en trabajos experimentales [173].

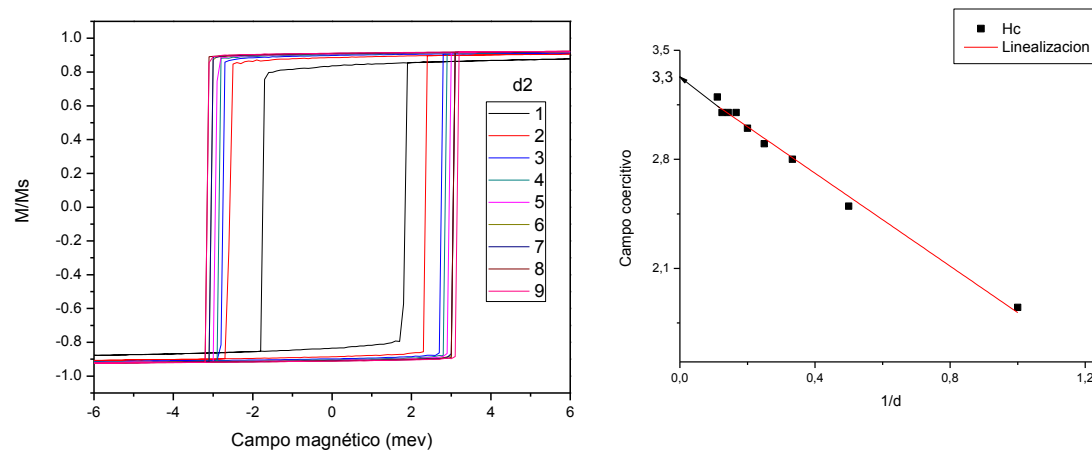


Figura 4.17. (a) Ciclo magnético vs espesor d de la capa LSMO a $T=100K$ (b) Comportamiento del campo magnético coercitivo con el espesor

El modelo propuesto en este trabajo, plantea una constante de interacción magnética que decae exponencialmente con la deformación en el eje z, con parámetros que han sido ajustados para reproducir los cambios experimentalmente reportados para este compuesto (LSMO) [153]. Las simulaciones obtenidas (Figura 4.18 y Figura 4.19), muestran, según lo esperado, una reducción lineal de la temperatura crítica al aplicarse un esfuerzo uniaxial en dirección perpendicular al plano de la muestra.

Los cambios en la temperatura crítica del LSMO en muestras reales, pueden explicarse a partir de la contribución energética gobernada por el doble intercambio, la cual a su vez depende de las distancias entre sitios magnéticos y el número de coordinación con sus demás vecinos cercanos. Entre menor sea la distancia entre sitios magnéticos, mayor será la intensidad del acople ferromagnético, favoreciendo una mayor temperatura crítica. Si el esfuerzo es uniaxial (perpendicular a la película) como el propuesto en este trabajo, se tendrán menores distancias entre iones magnéticos en esta dirección y mayores en la dirección planar, de acuerdo a la magnitud del módulo de Young y el coeficiente de Poisson. Esto implica que las deformaciones en el eje z, favorecen el aumento de la temperatura crítica y las deformaciones en el plano xy, favorecen una disminución en esta temperatura. Como ya se ha mencionado antes, lo anterior puede estar unido además a variaciones en la intensidad de las interacciones magnética e incluso en el tipo de interacción en capas cercanas a la interfase.

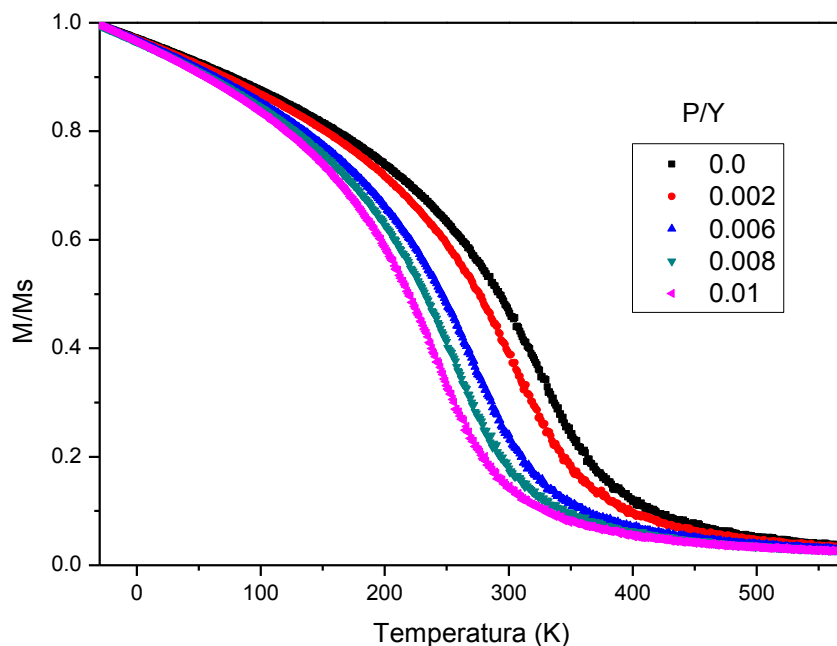


Figura 4.18. Comportamiento de la magnetización de una película de LSMO ($d_2=9$ celdas unidad) a diferentes niveles de deformación.

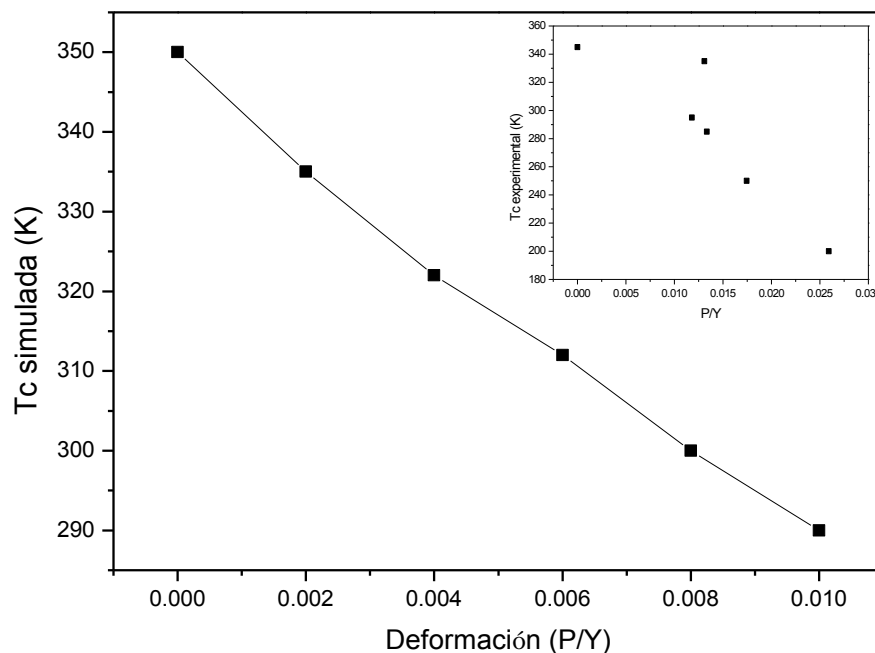


Figura 4.19. Comportamiento de la temperatura crítica simulada de una película de LSMO de espesor $d_2=9$ respecto a la deformación en la dirección z . En el recuadro se muestran los valores experimentales reportados en [153].

4.2.2. Variación del Campo Magnético h

La variación del campo magnético h , considerando solamente el intercambio magnético, se traduce en un corrimiento de las curvas de magnetización y susceptibilidad hacia mayores valores de temperatura. A medida que aumenta el campo, los puntos de inflexión en la magnetización y picos en la susceptibilidad se vuelven menos definidos, en un fenómeno equivalente al presentado en la capa ferroeléctrica al variar el campo eléctrico (Figura 4.20) (a-c). Al someter la muestra a mayores valores de campo, los momentos magnéticos tienden a alinearse con mayor facilidad en su dirección, lográndose una mayor magnetización a mayores temperaturas y consecuentemente una mayor temperatura de transición. Adicionalmente, el hecho de que la transición ocurra a una mayor temperatura, también significa que está tomando lugar con un mayor desorden en la muestra. Para esta mayor temperatura, la existencia en la muestra de subregiones de mayor o menor ordenamiento magnético implica que el campo magnético generará el orden magnético de una manera gradual (transiciones más suaves). Comportamientos similares relacionados al efecto del

campo magnético externo en la magnetización han sido reportados anteriormente para manganitas de la misma familia como se muestra en la Figura 4.20 (d) [174] [175]. Así mismo, se encontró que el modelo propuesto para la magnetización a un campo bajo (0.1 Teslas) cumple la ley exponencial $M = M_s \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\beta$ con un valor de $\beta = 0.365 \pm 0.003$ que ha sido calculado para una capa con $L=40$, espesor $d_2=5$ celdas unidad y un campo de 0.1 Teslas , lo cual coincide con reportes de exponentes críticos obtenidos teóricamente para un Hamiltoniano tipo Heisenberg (3D) ($\beta = 0.37$) y con reportes experimentales para muestras de LSMO [69] [70] [75]. En la Figura 4.21 se muestra las curvas de magnetización vs temperatura correspondientes a β reportados para películas experimentales de este compuesto.

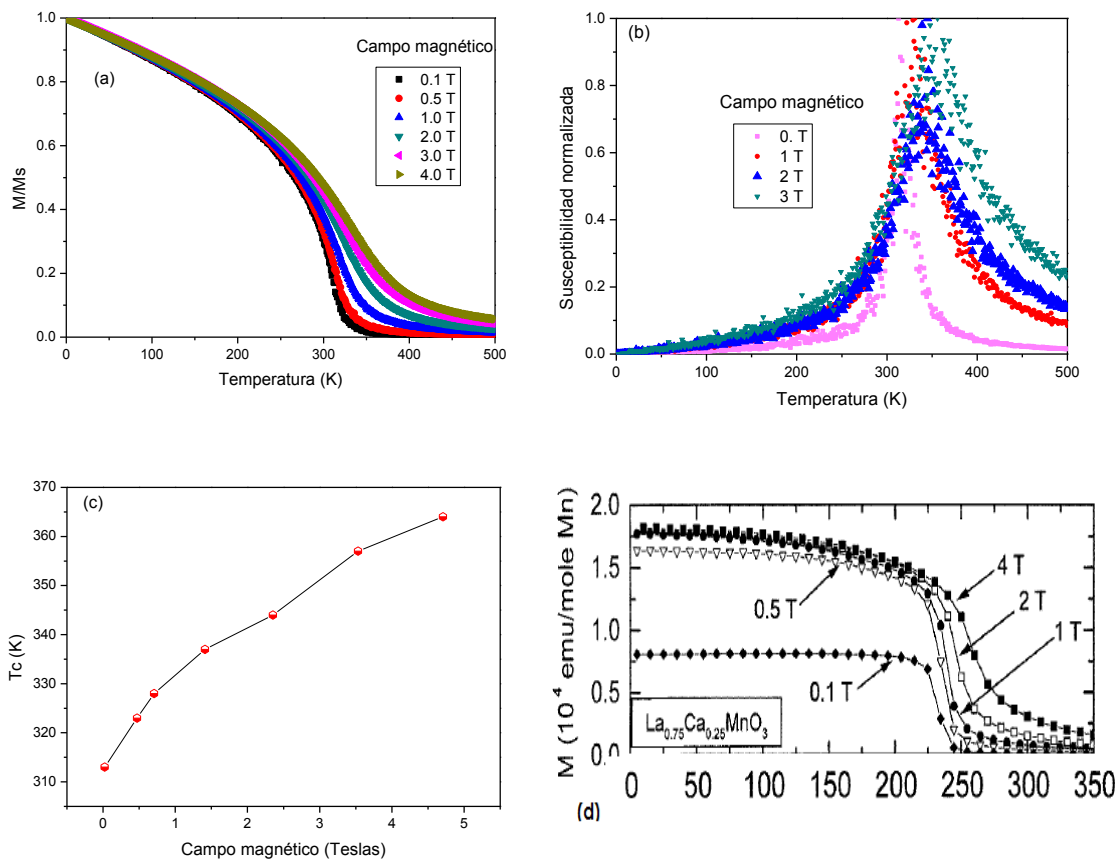


Figura 4.20. Efecto del campo magnético sobre el subsistema LSMO para un espesor $d_2=5$ c.u (a) Comportamiento de la magnetización con la temperatura, (b) Curvas de susceptibilidad vs temperatura, (c) Comportamiento de la temperatura crítica en relación al campo magnético aplicado, (d) Curvas experimentales reportadas para la manganita $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$, Tomado de [174]

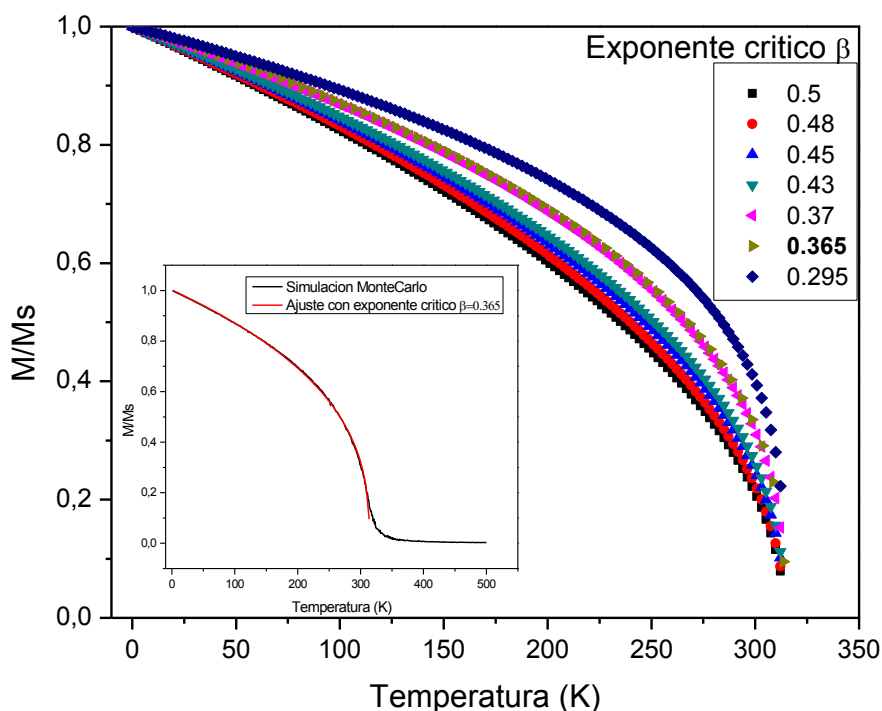


Figura 4.21. Curvas de magnetización vs temperatura de películas de LSMO generadas con valores experimentales de β (los valores de T_c se han hecho coincidir para su comparación).

4.2.3. Configuraciones Magnéticas

Estudios teóricos y experimentales anteriores han reportado la aparición de configuraciones magnéticas en formas geométricas (texturas), en el estado fundamental de sistemas magnéticos, para los cuales la interacción dipolar juega papel importante. Se han reportado por ejemplo, configuraciones de los dominios magnéticos en forma de tablero de ajedrez, franjas o laberintos [85] [176] [177].

Con el fin de determinar la influencia de la interacción dipolar, y para analizar el peso relativo de las diferentes contribuciones al Hamiltoniano propuesto y su efecto en las configuraciones magnéticas del sistema, se consideraron para las simulaciones del presente trabajo las siguientes razones entre las constantes de intercambio J , anisotropía K (perpendicular al plano) e interacción dipolar g :

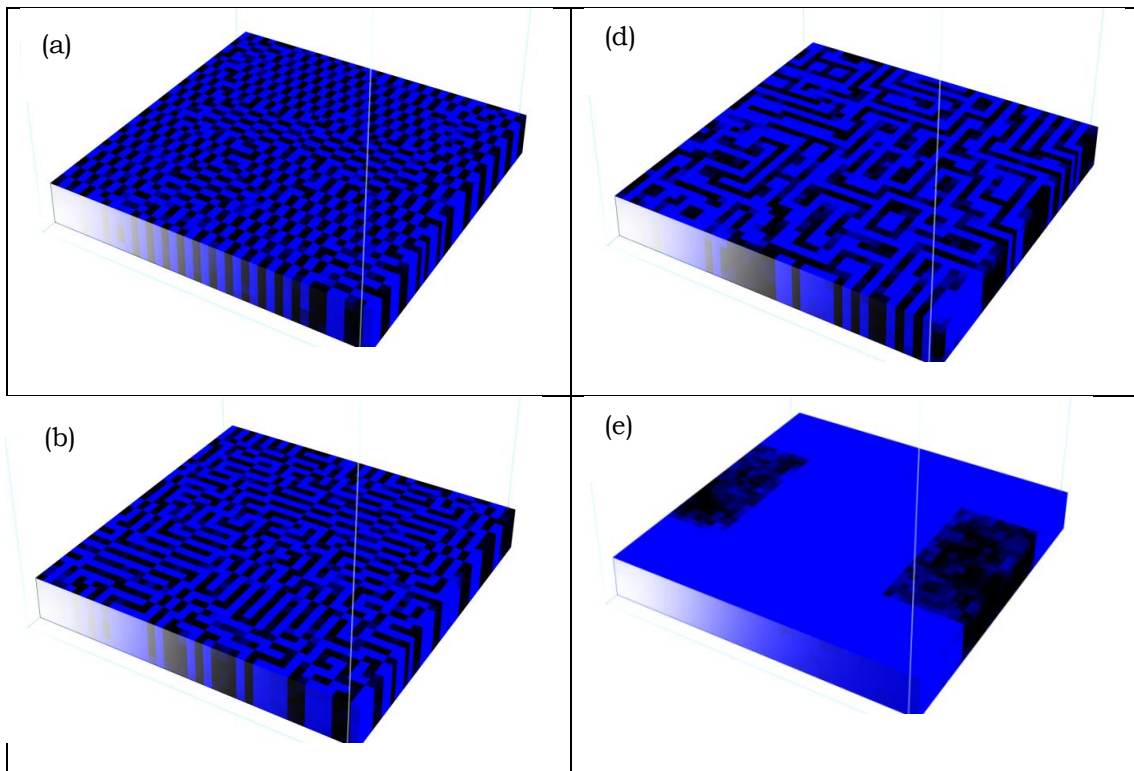
$$\bar{J} = \frac{J}{g}, \quad \bar{K} = \frac{K}{g}, \quad g = 1. \quad 4.1$$

En las simulaciones se barrió un rango amplio para estos parámetros: $0 \leq \bar{K} \leq 10$ y $0 \leq \bar{J} \leq 10$. Estos intervalos tienen en cuenta escenarios para muestras con interacciones de intercambio débiles (interacción dipolar fuerte) o

interacciones de intercambio fuertes (interacción dipolar débil), así como el caso en que ambas interacciones sean comparables.

En la Figura 4.22, se observan diferentes patrones en la formación de dominios magnéticos en función de los parámetros \bar{J} y \bar{K} . El color negro indica una polarización en dirección $+z$ (saliendo del plano), el azul la polarización en $-z$ (entrando al plano).

Para el caso de un sistema con valores de $\bar{K} = 0.3$ y $\bar{J} = 0.1$ (Figura 4.22 (a)), la interacción dipolar es dominante y el sistema se estabiliza para arreglos AF tipo tablero de ajedrez en el plano xy (comportamiento tipo Ising con alineación en $\pm z$). El aumento de \bar{J} da lugar a la desaparición de la configuración anterior y posteriormente a la combinación de estados de mínima energía, correspondientes a las interacciones de corto y largo alcance, generándose arreglos AF de franjas laberínticas de espesor creciente (Figura 4.22 (b)-(d)) continuando con la interacción FM entre planos (Figura 4.22 (e)- (f)).



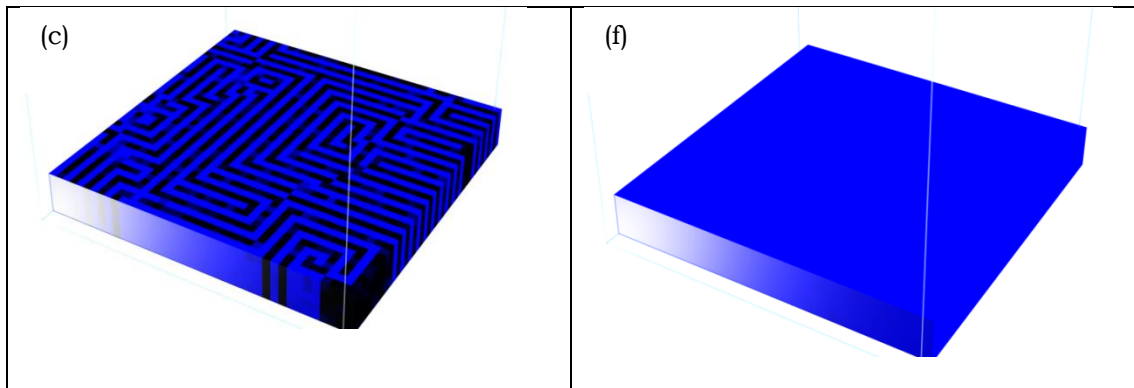
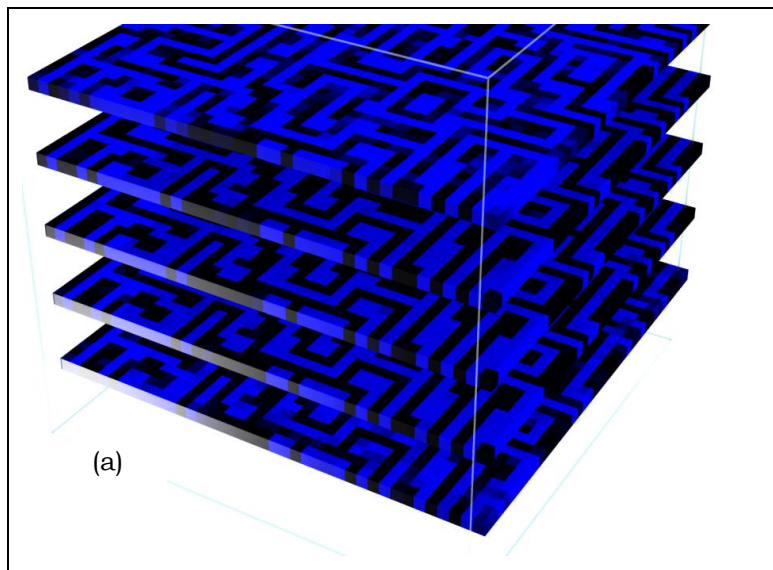


Figura 4.22. Evolución característica de las configuraciones magnéticas.
 Columna : $K=0.3$; (a) $\bar{J}=0.1$, (b) $\bar{J}=0.3$, (c) $\bar{J}=0.5$, (d) $\bar{J}=1.0$, (e) $\bar{J}=2.0$, (f) $\bar{J}=3.0$.

En la Figura 4.23, se observan patrones de dominios magnéticos en forma de laberintos para $\bar{K} = 0.3$ y valores de $\bar{J} = 0.5$ y $\bar{J} = 1.0$. Puede apreciarse como la definición de los dominios es AF en cada plano y FM entre planos, con una mayor definición de los dominios laberínticos para $\bar{J} = 1.0$, en tanto que para $\bar{J} = 0.5$, los patrones aún presentan algunos rezagos de la configuración de tablero de ajedrez propia de los menores valores de \bar{J} .



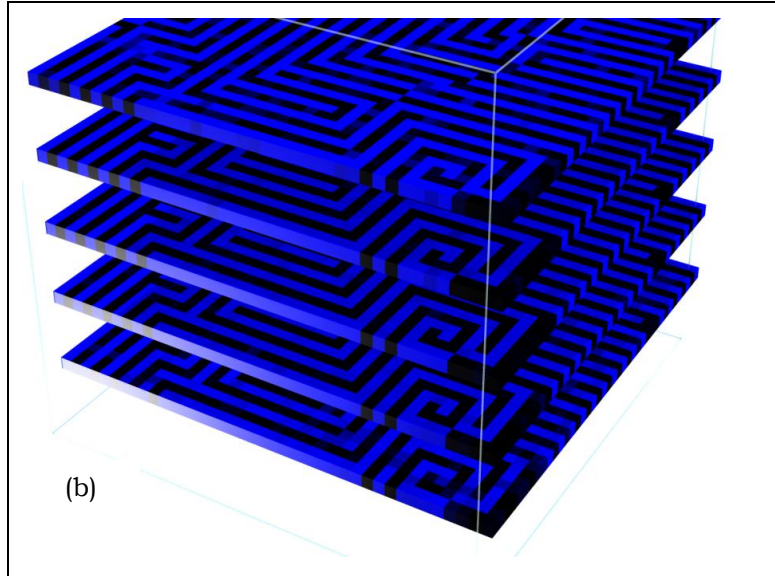
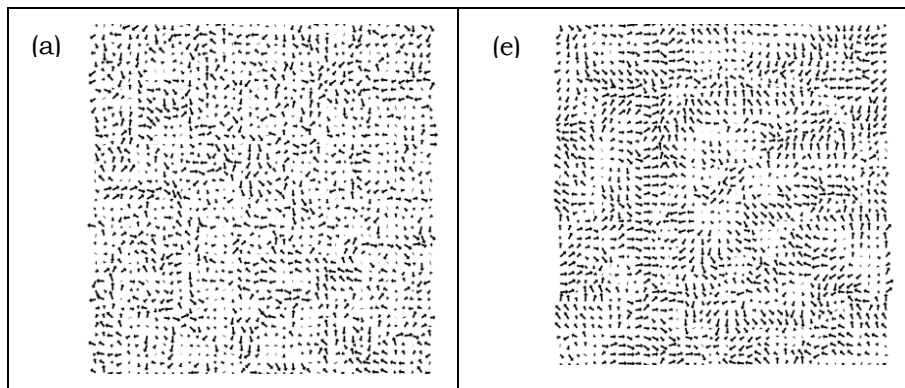


Figura 4.23. Detalle por capas (a) $\bar{K}=0.3, \bar{J}=0.5$. (b) $\bar{K}=0.3, \bar{J}=1.0$.

Por otra parte, en la Figura 4.24 se presenta la distribución de direcciones de los espines en el plano xy , mediante una representación de flechas, considerando una anisotropía correspondiente a $\bar{K} = 0.3$, variando \bar{J} . Puede apreciarse como el ordenamiento en el plano va desapareciendo al aumentar \bar{J} , para dar lugar al ordenamiento FM total de la muestra en dirección z . Finalmente, en la Figura 4.25, se muestra la configuración magnética de la muestra por capas, para los casos ($\bar{K} = 0.1$ y $\bar{J} = 2.0$) y ($\bar{K} = 0.3$ y $\bar{J} = 2.0$). Se observa como el orden en el plano es mayor para $\bar{K} = 0.1$ que para $\bar{K} = 0.3$. La diferencia de coordinación de los sitios magnéticos superficiales con los sitios magnéticos internos, ocasiona que dicho orden en el plano se manifiesta en las caras más externas de la muestra. Para las capas interna prevalece el orden FM en la dirección z .



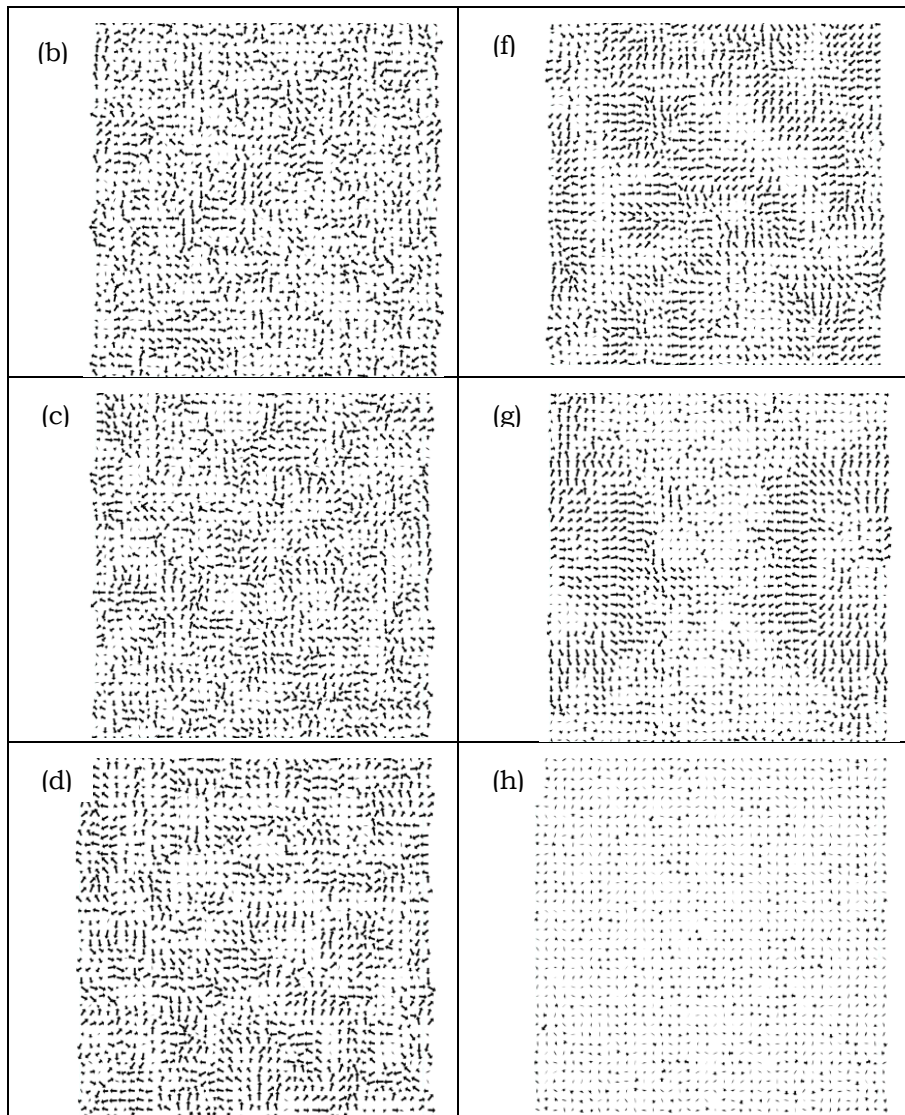
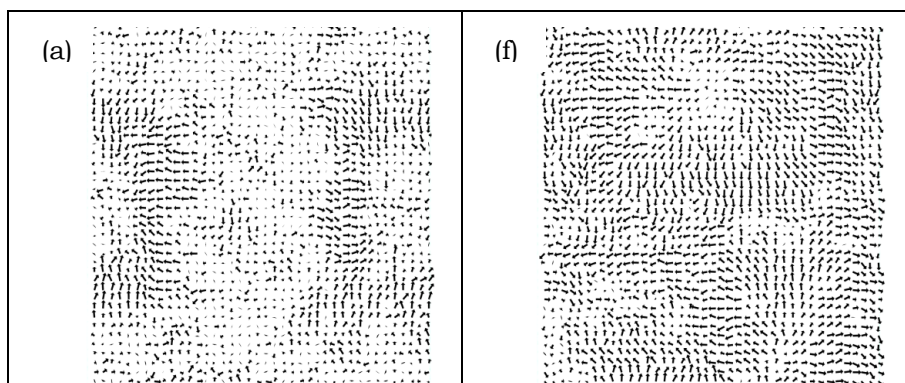


Figura 4.24. Vista de la capa superior de la muestra magnética para $\bar{K}=0.3$ y (a) $\bar{J}=1.0$, (b) $\bar{J}=1.2$, (c) $\bar{J}=1.4$, (d) $\bar{J}=1.6$, (e) $\bar{J}=1.8$, (f) $\bar{J}=1.9$, (g) $\bar{J}=2.0$, (h) $\bar{J}=3.0$.



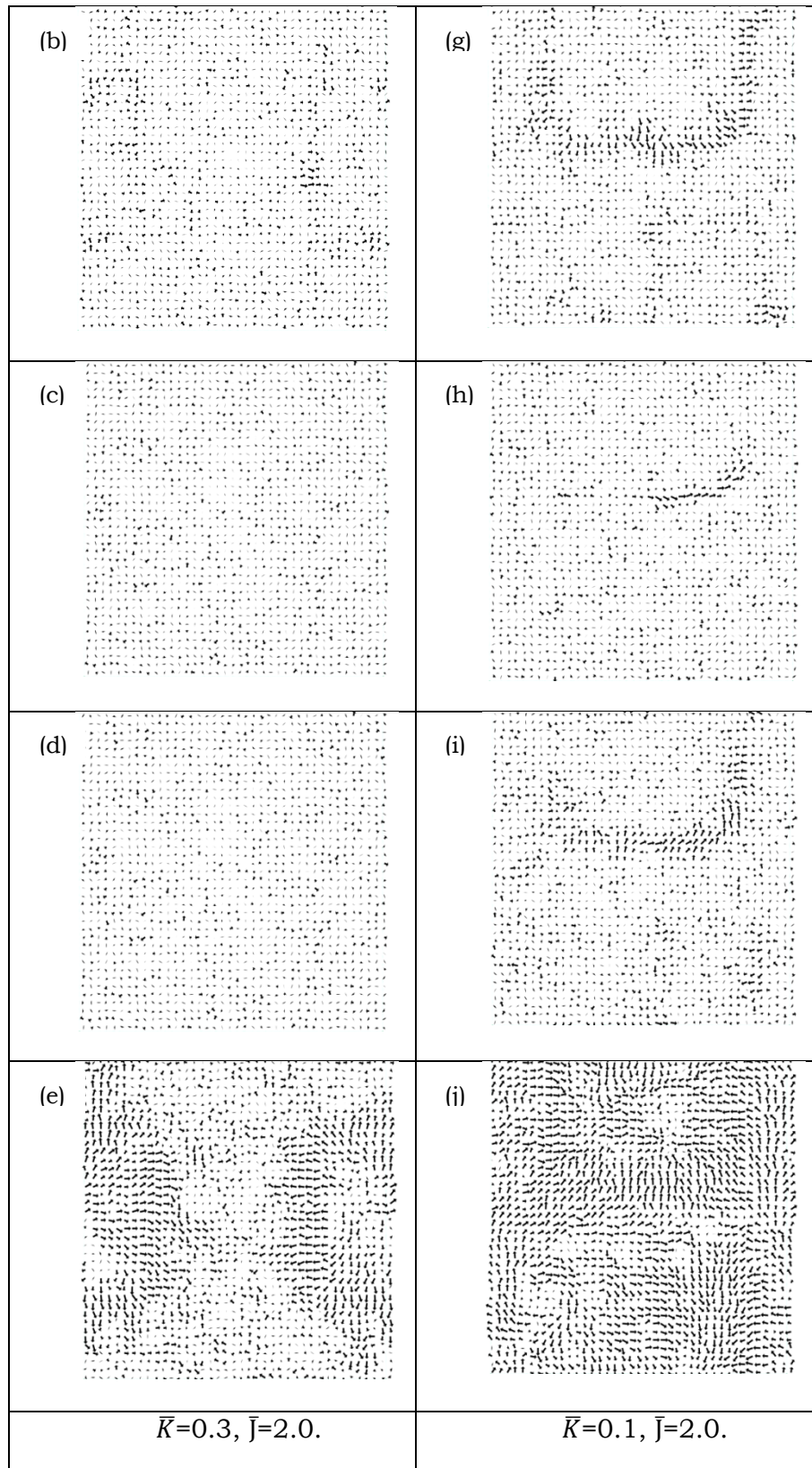


Figura 4.25. Ordenamiento en el plano por capas: columna izquierda (a)- (e) $\bar{K}=0.3, \bar{J}=2.0$. Columna derecha (f) - (j) $\bar{K}=0.1, \bar{J}=2.0$. En sentido descendente capas 1 a 5 del sistema magnético. Los puntos marcan una alineación en z, las flechas alineación en el plano.

La aparición de los anteriores patrones, pueden explicarse desde las contribuciones energéticas consideradas en el Hamiltoniano y de la tendencia del sistema a estabilizarse en configuraciones de mínima energía. Primero, el término de anisotropía K , establece la preferencia de los momentos magnéticos a alinearse en una dirección determinada (en este caso el eje z). Por otro lado, la constante de intercambio J , es una medida de la intensidad con que dos momentos magnéticos vecinos tienden a alinearse paralelamente. Finalmente, la constante g , brinda una medida de la intensidad de la interacción dipolar entre todos los pares de momentos magnéticos de la muestra. Dicha interacción dipolar fuerza a los momentos magnéticos cercanos dentro de un mismo plano xy a alinearse en forma antiparalela [85]. Valores pequeños de la razón \bar{K} , facilitarían la formación de dominios en el plano. Además, si \bar{J} es pequeño dominará la interacción dipolar generándose dominios de pares de momentos magnéticos antiparalelos, apareciendo la configuración en forma de tablero de ajedrez. Una vez establecida esta configuración, el aumento en el valor de \bar{J} , determinará que la mínima energía se alcance para configuraciones en el plano con una mayor presencia de dominios FM en planos xy . De esta forma, los momentos magnéticos en el plano tenderán a la formación de franjas con momentos magnéticos alineados paralelamente (FM), en una distribución que preserva un orden (AF) entre franjas. En ausencia de una dirección preferente para dichas franjas en el plano, la distribución de dominios tomará diversas presentaciones en forma de laberintos. Un aumento posterior en el valor de la razón \bar{J} , favorecerá la presencia de configuraciones FM en el plano, lo cual se da mediante la unión FM entre las mencionadas franjas haciéndolas más gruesas. De esta forma, desaparecerá gradualmente la distribución laberíntica, hasta alcanzar para cierto valor de \bar{J} , un arreglo completamente FM de la muestra en la dirección de anisotropía.

En conclusión, el Hamiltoniano y el Método Monte Carlo usados en este trabajo permiten reproducir configuraciones magnéticas que si bien han sido previamente reportadas y analizadas por otros autores [85] [176] [177] [178] [179] [180] [181], sirven para enriquecer los escenarios en que puede aplicarse el mismo. Esto es, para materiales y casos donde la interacción dipolar sea significativa.

4.3. Simulación y Análisis de Parámetros del Hamiltoniano Propuesto para la Bicapa FE/FM

4.3.1. Influencia de la Contribución del Efecto Magnetoeléctrico

Para analizar la contribución del efecto magnetoeléctrico en la bicapa delgada, se varió el parámetro magnetoeléctrico g_{me} durante el periodo de acumulación ($E > 0$), sin considerar la contribución de la interacción dipolar. En las simulaciones se impuso a la muestra una anisotropía uniaxial en la dirección x del plano, para ser consecuentes con las anisotropías encontradas en bicapas delgadas de LSMO [182]. Las curvas de magnetización muestran un valor crítico $g_{me} \approx 3.0$, a partir del cual se observan cambios significativos (Figura 4.27). Por debajo de este valor, el sistema se comporta como un material ferromagnético clásico, con todos los espines polarizados en la misma dirección. Por otro lado, para valores mayores de g_{me} y bajas temperaturas, un seguimiento de la evolución de los espines permite identificar un orden AF en las primeras dos capas del subsistema magnético. En la Figura 4.26 se muestra una representación de la bicapa FE/FM simulada, para $g_{me} = 5.0$ a baja temperatura. El color azul, está asociado a una polarización total del ferroeléctrico en la dirección $+z$, el color rojo, está asociado a la preferencia de los espines a alinearse en la dirección $-x$ y el color marrón está asociado a la preferencia de los espines a alinearse en la dirección $+x$. Lo anterior, evidencia la formación del arreglo AF entre las dos primeras capas del subsistema magnético, cuando el campo eléctrico orienta los dipolos eléctricos en la dirección que favorece la acumulación de portadores en la interfase.

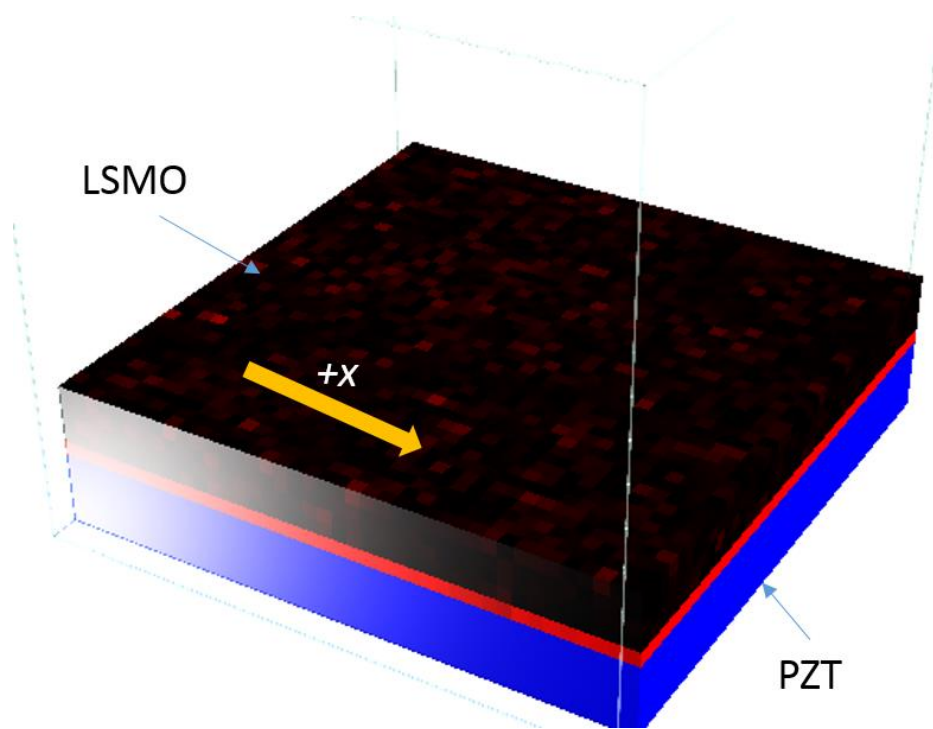


Figura 4.26. Bicapa simulada mostrando un arreglo AF entre las dos primeras capas del sistema magnético.

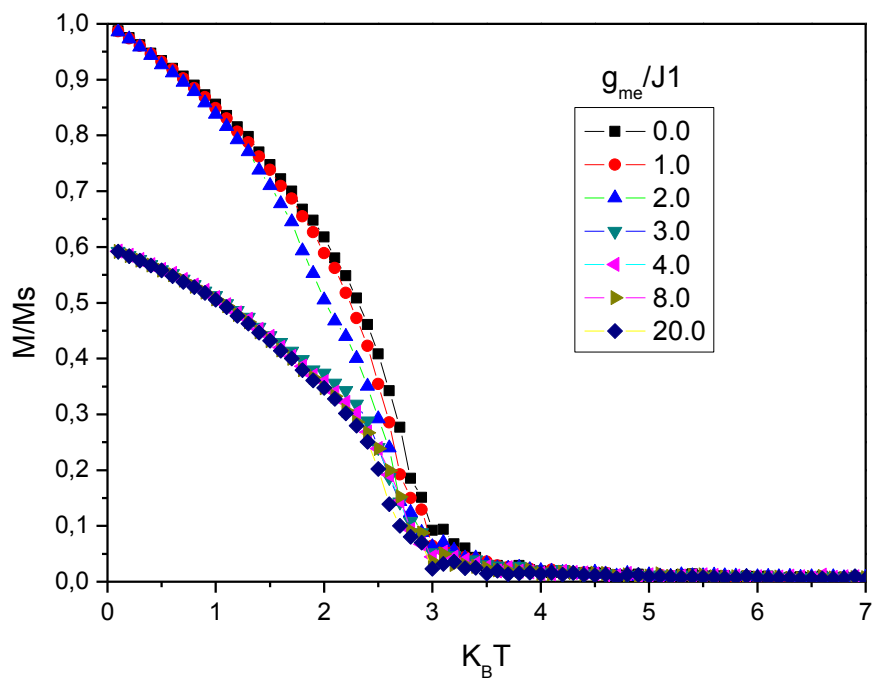


Figura 4.27. Magnetización por sitio magnético en función de $K_B T$ para varios valores de g_{me} en una muestra de dimensiones $L=40$ y $d_2=5$ c.u

En la Figura 4.28 se muestran ciclos de histéresis magnético simulados para $J_1 = 1.0$, y diferentes valores del parámetro de interacción magnetoeléctrica g_{me} , en una muestra de dimensiones $L=40$ c.u y espesor de la capa magnética $d_2=5$

c.u. Se observan ciclos de histéresis simétricos, para los cuales la variación de g_{me} , no genera cambios en el campo coercitivo, pero si lo hace para la magnetización remanente. Para $g_{me} = 0$ se alcanza una magnetización remanente cercana al 85%, mientras que para los demás valores de g_{me} solo alcanza el 50% aproximadamente. Se aprecia igualmente, que el ciclo de histéresis correspondiente a $g_{me} = 5.0 J_1$, presenta un *plateau*, marcado por un cambio en la magnetización del 60% al 90% al aumentar el campo magnético. De acuerdo al modelo planteado, se tiene que, los cambios en la dirección de los espines por fuera de la región con orden AF (capas d_{l+1} y d_{l+2} del sistema magnético), continúan siendo gobernados por la constante de intercambio J_1 , lo cual explica la no variación del campo coercitivo con g_{me} . Por otro lado, aunque para $g_{me} = 5.0 J_1$, se alcanza nuevamente el arreglo AF, en las primeras dos capas del sistema magnético, la aplicación de mayores campos, logra romper este orden, favoreciendo el arreglo FM, lo cual se manifiesta en la formación del mencionado *plateau*. Lo anterior, pone en evidencia la posibilidad de modular la magnetización de la muestra, entre dos valores, por medio del campo magnético, con potenciales aplicaciones en el diseño de dispositivos de memoria y de sensores, entre otros.

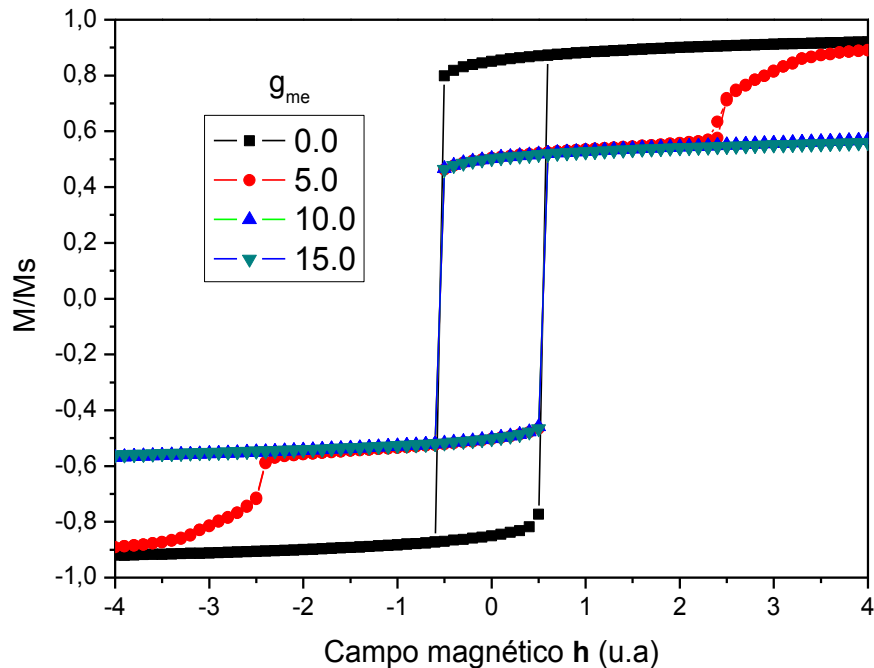


Figura 4.28. Ciclo de histéresis magnético con $J_1=1.0$ para diferentes valores de g_{me} en una muestra de dimensiones $L=40$ y $d_2=5$ c.u.

4.3.2. Efecto del Apantallamiento

Como se mencionó anteriormente, el efecto de apantallamiento de los electrones provenientes de la capa FM se tuvo en cuenta en el modelo por medio de la constante de intercambio J_2 característica del periodo de acumulación, que actúa sobre los sitios magnéticos dentro de la región que contribuye con los portadores de carga, para el apantallamiento. Cuando J_2 aumenta, las curvas de magnetización en el periodo de acumulación muestran un corrimiento en la temperatura de transición hacia mayores valores (Figura 4.29). En el gráfico se observan dos situaciones generales (i) a bajos valores de J_2 , las curvas de magnetización en los periodos de acumulación y depleción toman caminos separados hasta alcanzar sus valores de saturación. (ii) A partir de $J_2 \approx 1.5 J_1$ el corrimiento en la temperatura crítica es lo suficientemente grande como para generar tres regiones de interés entre estas curvas (Figura 4.30 (a) y (b)). En la región I de altas temperaturas, las curvas de magnetización en los estados de acumulación y depleción son prácticamente indistinguibles y el carácter paramagnético es dominante. En la región II, cercana a la temperatura de transición y hasta una temperatura de corte $T_x \approx 1.5 J/K_B$, las curvas de acumulación muestran mayores valores de magnetización que las correspondientes al periodo de depleción. Finalmente, en la región III, $T < T_x$, las curvas se cruzan y el comportamiento es el opuesto; menores valores en la acumulación que en la depleción.

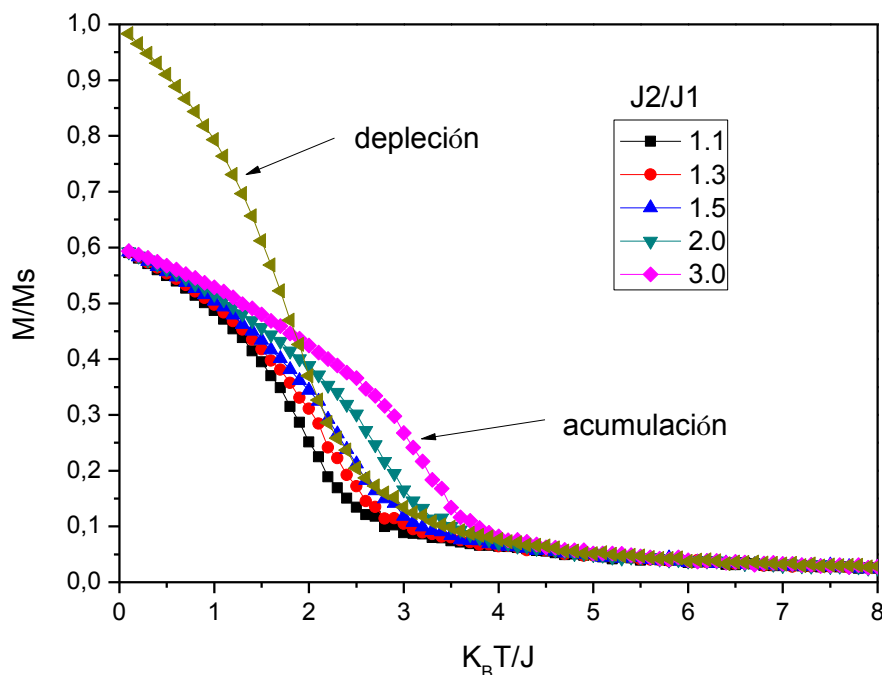


Figura 4.29, Magnetización por sitio magnético en función de $k_B T$ para varios valores de J_2/J_1 . Se muestra igualmente la curva correspondiente al periodo de depleción.

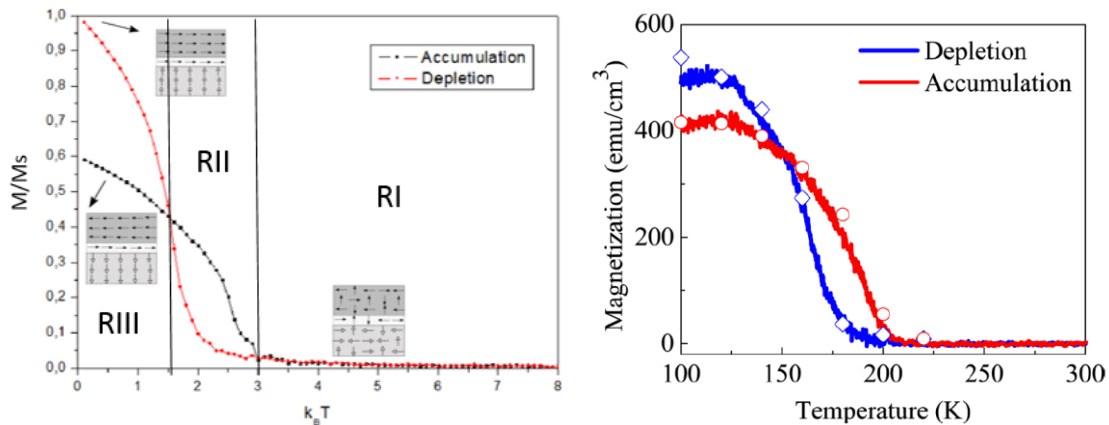


Figura 4.30. (a) Curvas simuladas de magnetización vs temperatura correspondientes a los estados de depleción y acumulación para $J_1=1.0$ y $J_2=2.0$. (b) Curvas experimentales para un sistema 250 nm $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3/12$ c.u $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ [136]

Estas tres regiones han sido reportadas experimentalmente en heteroestructuras multiferroicas de bicapas delgadas de PZT/LSMO [52] [50] [136]. En estos trabajos, los autores mostraron como el efecto magnetoeléctrico está asociado a la densidad de carga en la interfase. Al calcular la diferencia en la magnetización entre los estados de acumulación y depleción se observa un efecto magnetoeléctrico importante, no solo a bajas temperaturas, sino también a temperaturas próximas a la temperatura crítica del material (Figura 4.31 (a)). En donde se muestra la variación de la magnetización en la dirección x entre los estados de acumulación y depleción en función de la temperatura. Aquí se pueden observar nuevamente las tres regiones. En teoría, este comportamiento abre las puertas hacia el estudio de aplicaciones del efecto ME en esta clase de compuestos a temperatura ambiente o aún mayor.

Experimentalmente se ha medido el efecto ME en bicapas PZT/LSMO en función de la temperatura [15], encontrándose un comportamiento muy similar al observado en nuestras simulaciones (Figura 4.31 (b)). Por otro lado el incremento en el valor de J_2 arroja mayores campos coercitivos y magnetizaciones remanentes en los ciclos de histéresis (Figura 4.32), lo cual se explica por el correspondiente aumento en la interacción FM y la necesidad de mayores campos magnéticos para la inversión de los espines.

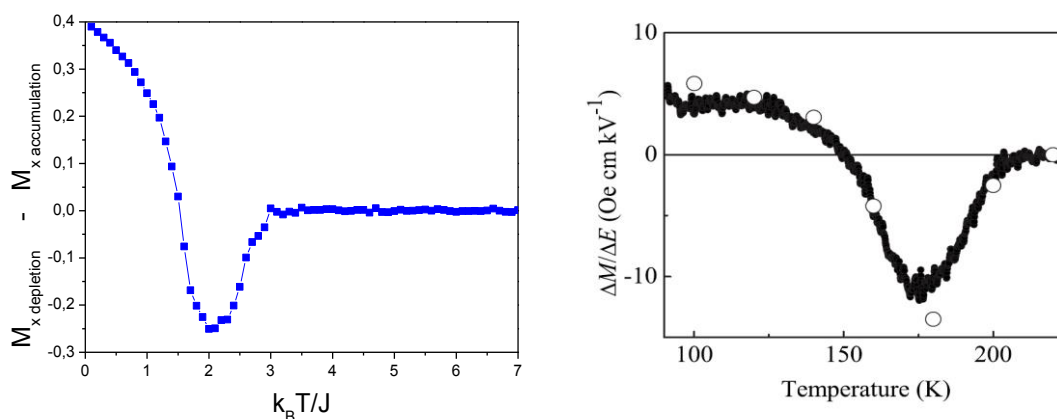


Figura 4.31. (a) Diferencia en la magnetización entre los estados de depleción y acumulación resultado de la simulación con $J1=1.0$ y $J2=2.0$ (b) Curvas experimentales para el comportamiento del coeficiente de acople magnetoeléctrico $\Delta M/\Delta E$ para un sistema 250 nm $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3/12$ c.u. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (Tomado de [136])

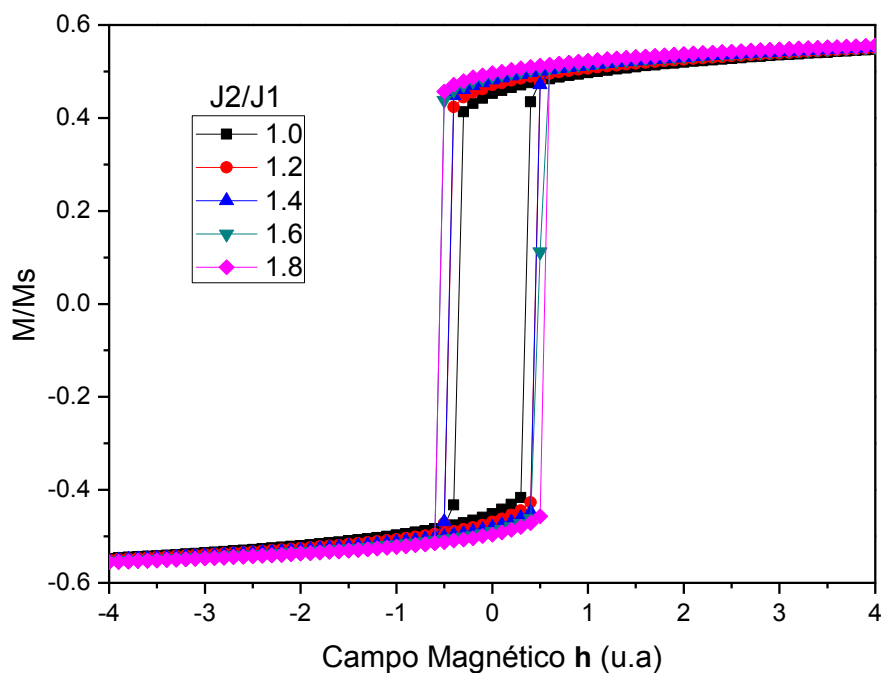


Figura 4.32. Ciclos de histéresis magnéticos para diferentes valores de $J2/J1$.

La Figura 4.33 (a) muestra ciclos magnetoeléctricos para bicapas delgadas FE/FM de espesores $d=5$ u.c para cada capa. El campo eléctrico se ha tomado como positivo en la dirección que favorece la acumulación de huecos en el material magnético. Se observa que para $T < T_x$ la magnetización decrece con el aumento del campo eléctrico, mientras que para $T > T_x$ la magnetización se incrementa junto con el campo eléctrico. Ambos ciclos muestran variaciones similares en la magnitud de la magnetización (altura del ciclo). No obstante el

ciclo magnetoeléctrico a bajas temperaturas exhibe una mayor anchura que la obtenida para $T > T_x$ cerca de T_c . Este efecto puede asociarse al mayor orden magnético presente a bajas temperaturas. Tendencias similares han sido reportadas en trabajos experimentales mencionados anteriormente para esta clase de estructuras multiferroicas [52], [50], [136] como se muestra en la Figura 4.33 (b).

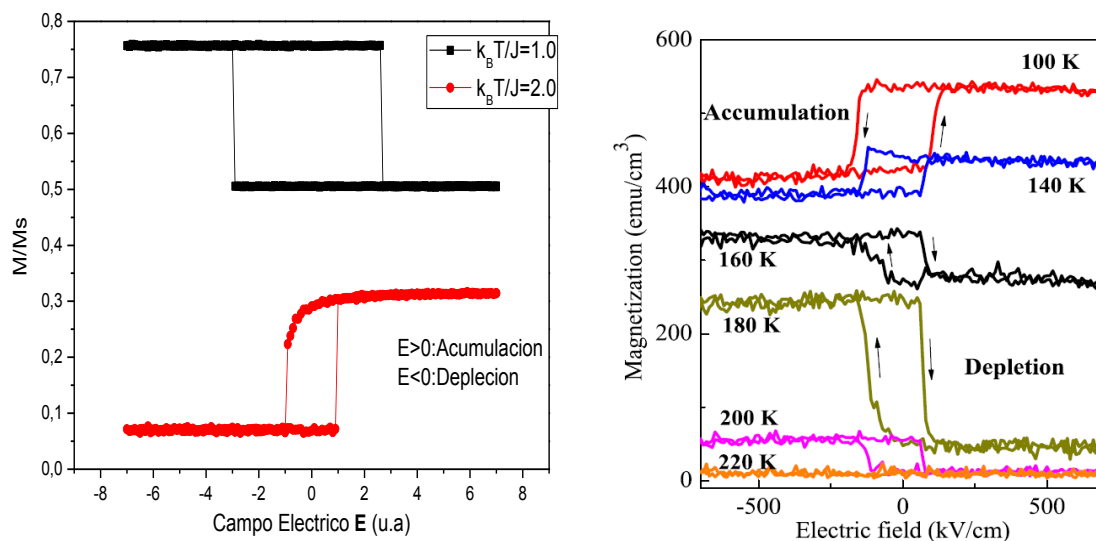


Figura 4.33 (a) Ciclo magnetoeléctrico simulado de una bicapa FE/FM con espesores de 5 celdas unidad para cada capa y temperaturas por debajo ($T=1.0 K_B T$) y por encima ($T=2.0 K_B T$) de la temperatura de cruce T_x (b) Ciclos magnetoeléctricos experimentales de bicapas de PZT/LSMO a varias temperaturas (Tomado de [136])

Si bien el efecto magnetoeléctrico mediado por carga ha sido asociado a fenómenos puramente interfaciales, es bien sabido que el apantallamiento de electrones puede extender su influencia varias celdas unidad desde la interfase (longitud de apantallamiento) [16]. En este modelo, el efecto de la intensidad del apantallamiento es tenido en cuenta al variar el número de capas afectadas por la interacción ferromagnética con constante $J/2$. En la Figura 4.34 se muestran los resultados de las simulaciones correspondientes a longitudes de apantallamiento entre 1 y 5 monocapas desde la interfase. De acuerdo a estas curvas, el aumento en la longitud de apantallamiento causa un aumento en la magnetización del sistema, dado que más capas interactúan ferromagnéticamente con una mayor constante de intercambio.

Para longitudes de apantallamiento de 1 y 2 monocapas, la magnetización también aumenta, pero no lo suficiente como para generar las tres regiones

anteriormente descritas, como si ocurre para longitudes mayores. En muestras reales, la longitud de apantallamiento es asociada a varios factores, tales como la cantidad de portadores de carga disponibles y la facilidad con que estos portadores pueden moverse hacia la interfase bajo la acción del campo eléctrico generado por la polarización del material ferroeléctrico. En heteroestructuras de películas delgadas de PZT/LSMO y PZT/LCMO se encontró que la inclusión de vacancias de oxígeno reduce el número de portadores en el material. Esta reducción puede implicar una mayor longitud de apantallamiento o un mayor número de capas del material ferromagnético para compensar la polarización presente en el material FE [17].

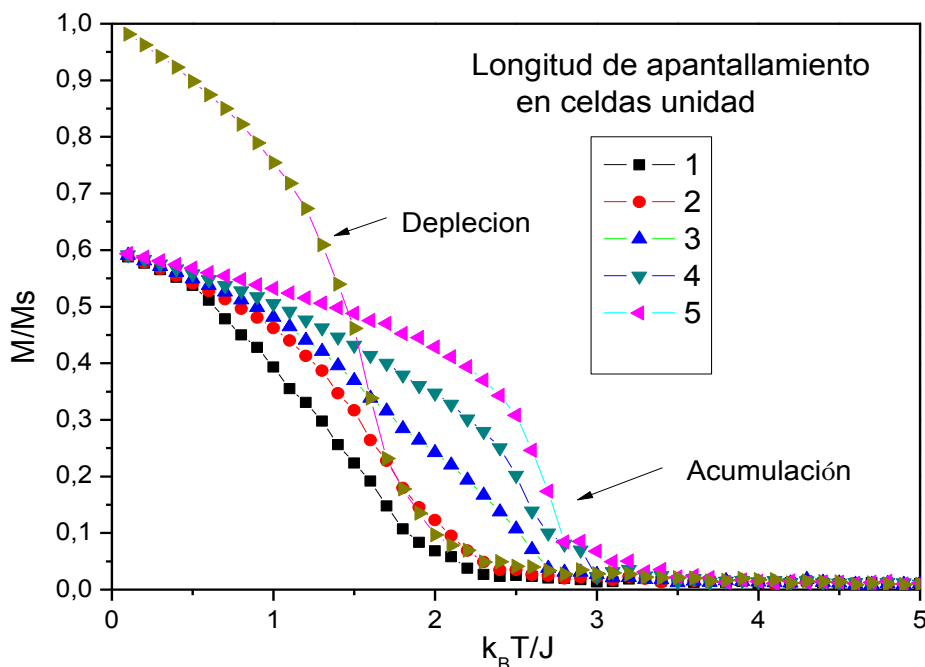


Figura 4.34. Comportamiento de la magnetización con respecto a la temperatura para diferentes longitudes de apantallamiento

En la Figura 4.35 se presentan ciclos de histéresis correspondientes a varias longitudes de apantallamiento. Puede apreciarse, como el aumento en la longitud de apantallamiento genera ciclos de histéresis con mayores campos coercitivos y magnetizaciones remanentes. Lo anterior se explica, desde el modelo propuesto para la interacción magnética, teniendo en cuenta que al aumentar la longitud de apantallamiento, más sitios magnéticos interactúan con constante $J_2 > J_1$. Desde el punto de vista físico, dicha longitud, está ligada al número de capas del material magnético (LSMO) que contribuyen con portadores al apantallamiento. Cada capa dentro de esta longitud de

apantallamiento se comporta como si aumentará el dopaje en la manganita, aumentando de esta forma el intercambio entre sus iones magnéticos.

En conclusión, se realizaron simulaciones Monte Carlo aplicadas a bicapas multiferroicas FE/FM, con un modelo tipo Jansen, incluyendo condiciones características de una interacción ME, mediada por la acumulación de carga en la interfase. Se tienen en cuenta constantes de intercambio magnético para los periodos de acumulación y depleción de portadores, así como también se consideran varias longitudes de apantallamiento.

El modelo en cuestión permite obtener comportamientos experimentalmente observados para esta clase de heteroestructura y mecanismo. En particular, el modelo logra reproducir el efecto magnetoeléctrico asociado a la aparición de una fase AF en la interfase, junto con el cambio en la temperatura crítica en la capa magnética producida por la aplicación de un campo eléctrico externo perpendicular a la película. Este fenómeno ha sido reportado en estructuras PZT/LSMO y BTO/LSMO con ciertos valores de dopaje de la manganita. Lo anterior ratifica la fuerte influencia en el efecto magnetoeléctrico de la acumulación de portadores en la interfase.

Los resultados obtenidos son consecuentes con los resultados experimentales que evidencian la posibilidad de obtener un efecto ME considerable no solamente a bajas temperaturas, sino también a temperaturas cercanas a la temperatura crítica del material. Este conjunto de características apuntan hacia el potencial diseño de dispositivos basados en el efecto ME que pueden funcionar a temperaturas cercanas o incluso mayores a la ambiente.

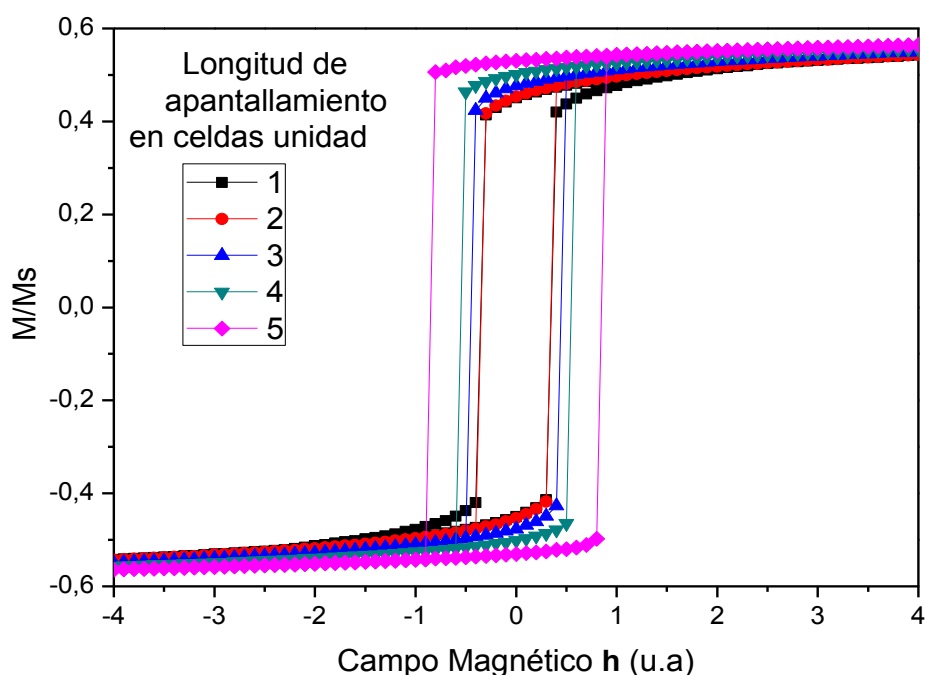


Figura 4.35 Ciclos de histéresis correspondientes a varios valores de la longitud de apantallamiento

4.3.3. Influencia de la Presión sobre la Bicapa FE/FM

El efecto de la presión sobre la bicapa FE/FM se tiene en cuenta en el modelo, al considerar la deformación causada tanto en la capa FE como FM a través del módulo de Young y el coeficiente de Poisson. Esta deformación da cuenta de los cambios en la intensidad de la interacción entre dipolos eléctricos y de la interacción dipolar magnética en la capa FM, afectando, claro está, la magnitud del efecto magnetoeléctrico. Para facilitar el análisis del efecto de los parámetros en el sistema, consideraremos inicialmente como invariantes bajo la presión a las J , de intercambio. Luego, se introducirá este factor de cambio en J , para las simulaciones de las bicapas específicas de los dos materiales. Por una parte, una mayor presión sobre el sistema FE/FM en la dirección perpendicular a la película ocasiona una menor polarización eléctrica en este mismo eje, favoreciendo la polarización en el plano. Por otra parte, la magnetización de la capa FM en la dirección $+x$, se ve reducida por el efecto de la interacción dipolar magnética. Lo anterior mediado por las intensidades propias de estos fenómenos, dadas por la magnitud de los parámetros del sistema (constante de interacción dipolar g , constante de interacción magnetoeléctrica g_{me} y de interacción entre dipolos eléctricos U_0). Entre la infinidad de escenarios posibles,

surgen, de especial interés, algunos estados particularmente sensibles a los cambios de presión, los cuales exploraremos a continuación.

4.3.4. Efecto de la Interacción Dipolar Magnética Sobre la Magnetización

En las simulaciones hechas sobre la bicapa FE/FM se evidenció como la variación del parámetro de interacción dipolar magnética g podía generar ordenamientos FM o AF, lo cual se traduce en cambios significativos en la magnetización del sistema. En las Figura 4.36 (a) y (b) se muestran las curvas simuladas de magnetización (normalizada) vs Temperatura para distintos valores de g en una bicapa con espesores $d1=d2=5$ celdas unidad. Se identifica la existencia de un valor $0.65 \leq g \leq 0.69$, a partir del cual el ordenamiento FM en la dirección $+x$, disminuye rápidamente. En la Figura 4.36 se presenta el comportamiento de la magnetización con la temperatura a diferentes valores de presión, para el caso $g = 0.69$, sin considerar el efecto magnetoeléctrico entre las capas FE y FM. Se observa, como para este valor, el sistema es especialmente sensible a cambios en la presión. A presión cero, la muestra ya exhibe los efectos de la interacción dipolar, manifestándose en una magnetización máxima del 40% respecto de la magnetización total posible en la dirección x . Al aumentar la presión, la magnetización en esta dirección decae de manera significativa.

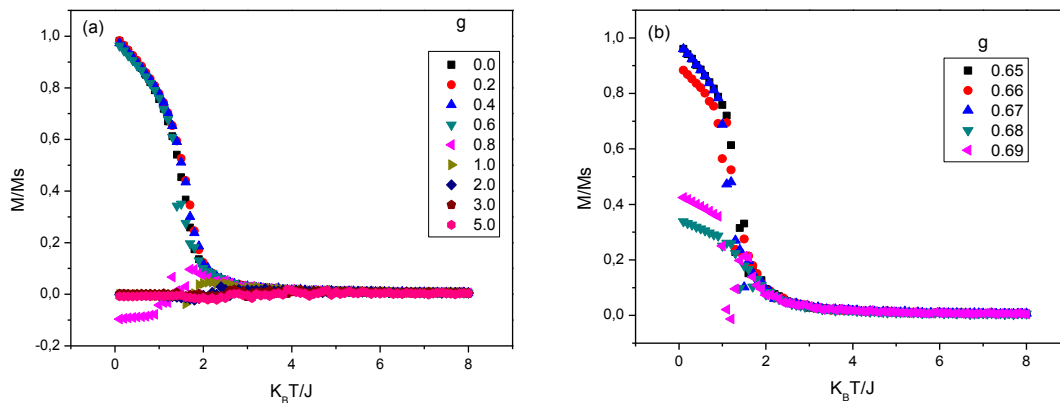


Figura 4.36. (a) Curvas de magnetización normalizada vs Temperatura a diferentes valores del parámetro de interacción dipolar g , en una bicapa FE/FM con espesores $d1=d2=5$ c.u (b) Curvas de magnetización vs temperatura en el intervalo donde decae el orden FM.

El anterior comportamiento, puede entenderse, recordando que la interacción dipolar es un fenómeno colaborativo de largo alcance, entre cada sitio magnético con los demás de la muestra, cuya intensidad está ligada a la distancia entre los sitios de red. Dicha distancia a su vez depende de la magnitud de la presión

aplicada (perpendicular a la muestra) y de las constantes elásticas del material (módulo de Young y coeficiente de Poisson). Como ya se ha mencionado antes, la interacción dipolar tiende a alinear en forma antiparalela los pares de sitios magnéticos vecinos. Esto, unido a la anisotropía uniaxial considerada en el eje x , y el campo actuante en la dirección $+x$, genera las condiciones para la aparición de las franjas AF y claro está, estados de menor magnetización. Es de notar la existencia de dichos comportamientos, que en teoría establecen la posibilidad de modular no solo la magnitud de la magnetización sino la naturaleza de las configuraciones magnéticas a través de la presión o de las deformaciones del material.

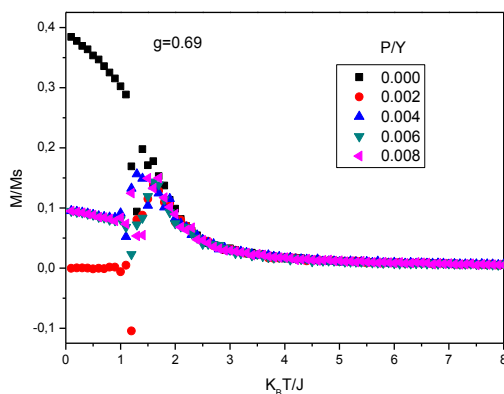


Figura 4.37. Efecto de la presión sobre la curva de magnetización vs temperatura para un valor $g=0.69$.

En la Figura 4.38, se muestra la orientación de los momentos magnéticos para muestras con constante $g=0.66$, $g=0.69$ y $g=1.0$. En esta representación, se asigna el color negro a los espines con orientación preferente hacia el eje $+x$, y el color rojo a los espines con orientación preferente hacia el eje x . Para $g=0.66$, el sistema a baja temperatura y presión cero, muestra un arreglo magnético FM, con una franja en dirección $-x$. Dicha franja, es el inicio del ordenamiento AF que surge a mayores presiones. Para $g=0.69$, la muestra sin presión, presenta dos regiones una con preferencia FM y otra con arreglo AF en forma de franjas. Nuevamente, el aumento de la presión lleva a una configuración AF para el total de la muestra. Finalmente, para $g=1.0$, la interacción dipolar es lo suficientemente fuerte, como para asegurar el arreglo AF aún a presión cero. Un detalle por capas de la muestra Figura 4.39 para el caso $g=0,69$ y $P/Y=0.0$, permite identificar, que el arreglo de franjas es AF en planos paralelos al plano xy , y FM entre dichos planos.

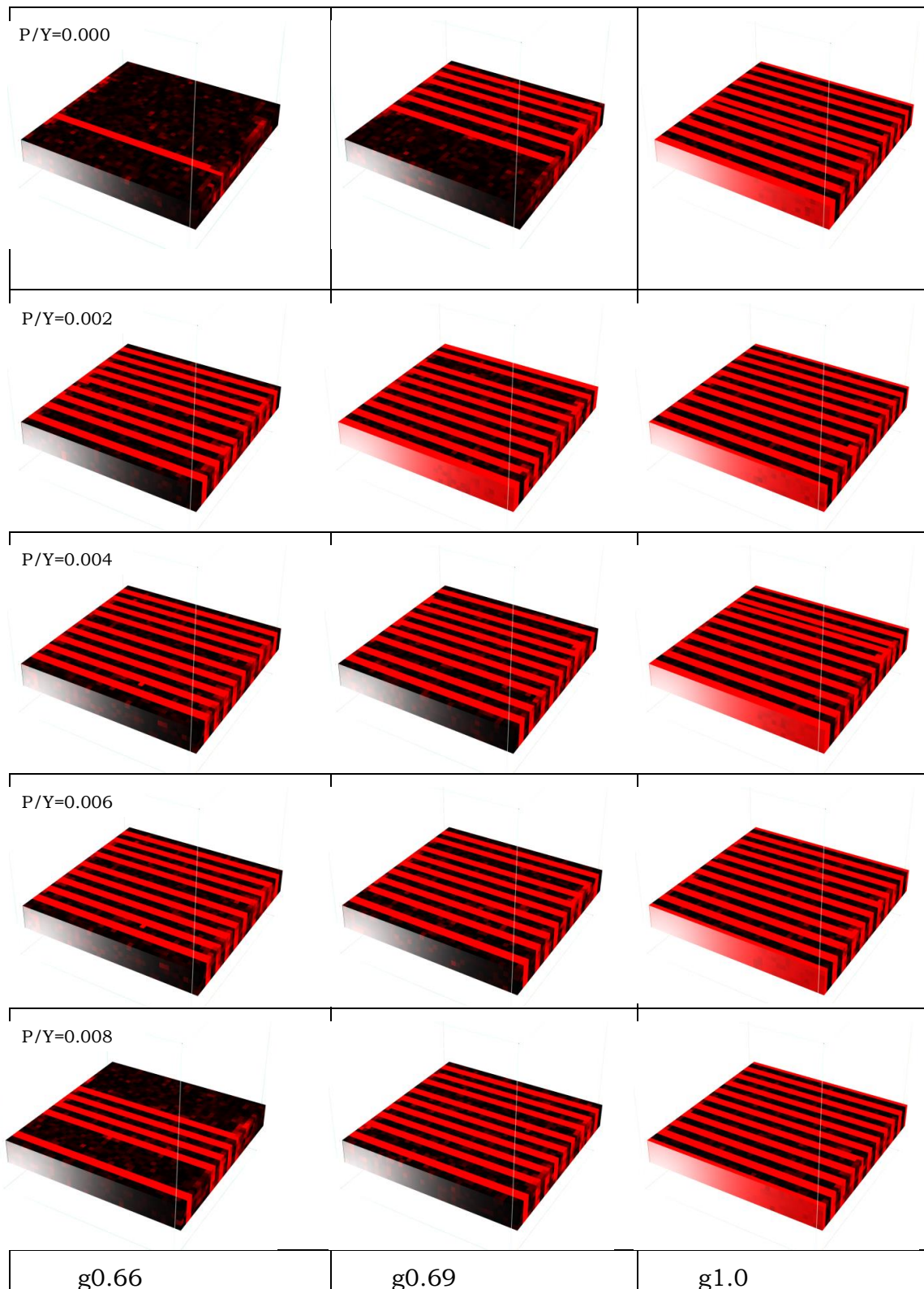


Figura 4.38. Configuraciones magnéticas. Color rojo para las alineaciones magnéticas de franjas en la dirección $-x$ y negro para las alineaciones en la dirección $+x$.

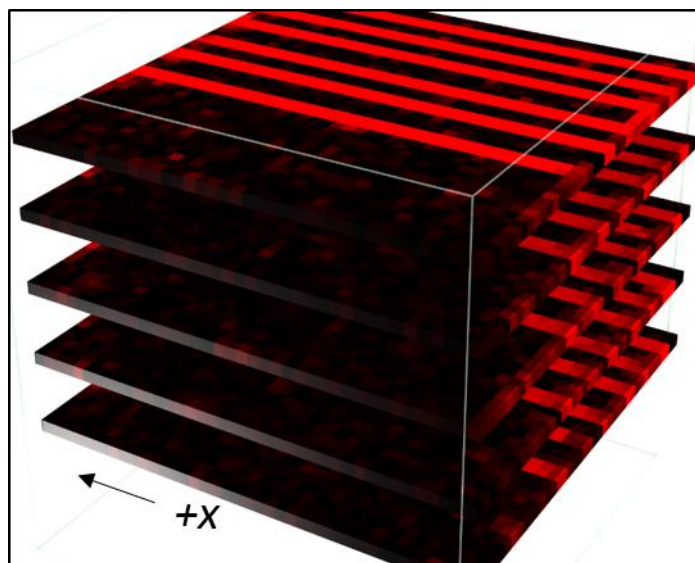


Figura 4.39. Vista por capas de la muestra magnética correspondiente a $g = 0,69$ y $P/Y = 0$. Color rojo para las alineaciones magnéticas de franjas en la dirección $-x$ (de izquierda a derecha) y negro para las alineaciones en la dirección $+x$ (de derecha a izquierda).

4.3.5. Efecto Magnetoeléctrico

Cuando se considera el efecto magnetoeléctrico con $g_{me} = 5.0$ entre las capas FE y FM, se identifican los siguientes comportamientos: primero, sin interacción dipolar ($g = 0$) a presiones bajas ($0.0 \leq P/Y < 0.004$) el efecto magnetoeléctrico es importante; esto es, el orden FE induce el ordenamiento AF en las capas 1 y 2 del sistema magnético y la magnetización cae del 100 al 60%

(Figura 4.40). A presiones más altas $0.004 \leq P/Y < 0.008$, el orden FE es menor y el efecto magnetoeléctrico no es lo suficientemente grande como para inducir el orden AF en las mencionadas capas. Debe notarse que al aumentar la presión con $g > 0$, el efecto ME puede entenderse como el balance entre dos mecanismos con resultados opuestos que compiten el uno con el otro. Primero, el efecto ME se ve acentuado por la menor distancia entre espines de las capas 1 y 2 del sistema magnético. Segundo, el efecto ME disminuye por la menor polarización eléctrica de la capa FE. A partir de las simulaciones, puede concluirse como el valor de g determina la prevalencia de uno u otro mecanismo. A bajas g , domina el aumento de magnetización al aumentar la presión (acumulación de carga en la interfase). Este comportamiento se mantiene en el rango $0 \leq g \leq 0.65$. y a altas g domina la disminución de la magnetización con

el aumento de presión debido a la pérdida del orden FM por la interacción dipolar.

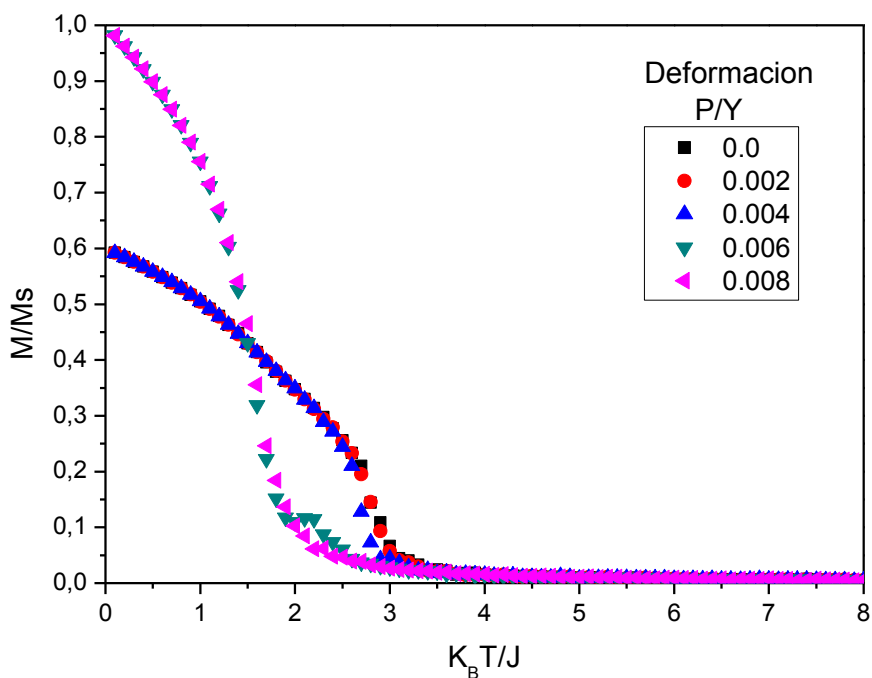


Figura 4.40. Efecto magnetoeléctrico vs P/Y sobre la curva de magnetización vs temperatura sin tener en cuenta la interacción dipolar magnética, con $J_2 = 2J_1$.

En particular, para un valor intermedio ($g = 0,66$) el comportamiento es muy similar al observado para $g = 0$ a bajas presiones, pero al aumentar la presión $0,006 \leq P/Y < 0,008$, el aumento en la interacción dipolar se hace notar en las diferencias de magnetización del sistema magnético (Figura 4.41).

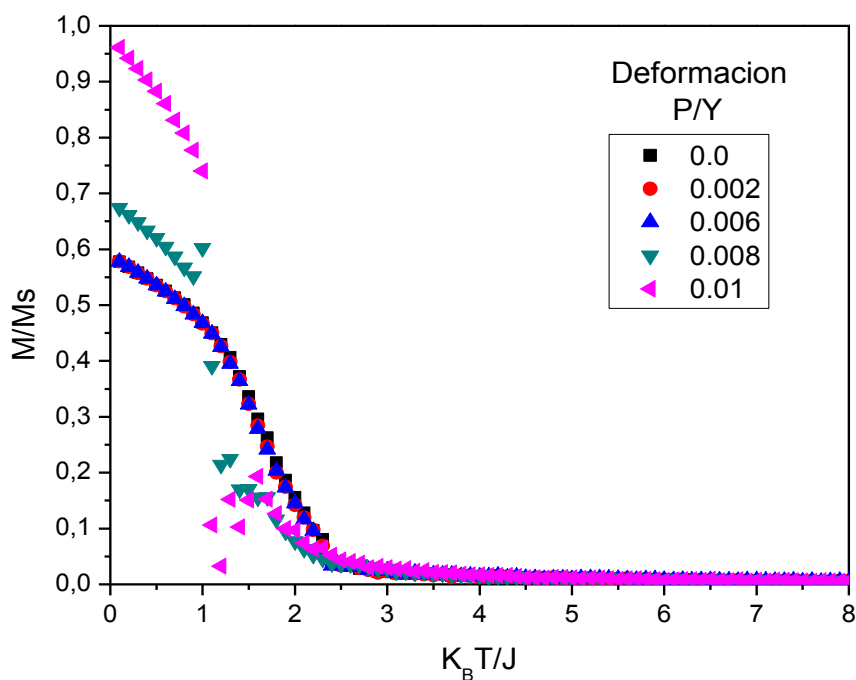


Figura 4.41. Efecto magnetoeléctrico sobre la curva de magnetización vs temperatura teniendo en cuenta una interacción dipolar magnética con $g=0.66$ a diferentes valores de presión.

En la Figura 4.42 se presentan las curvas de magnetización para $g = 1.0$. La pérdida de orden FM en la dirección $+x$ debida a la interacción dipolar magnética es significativa para todas las presiones consideradas, anulándose prácticamente para $0.006 \leq P/Y < 0.008$. Además, se aprecia como la magnetización en el eje x , cambia de signo con la presión.

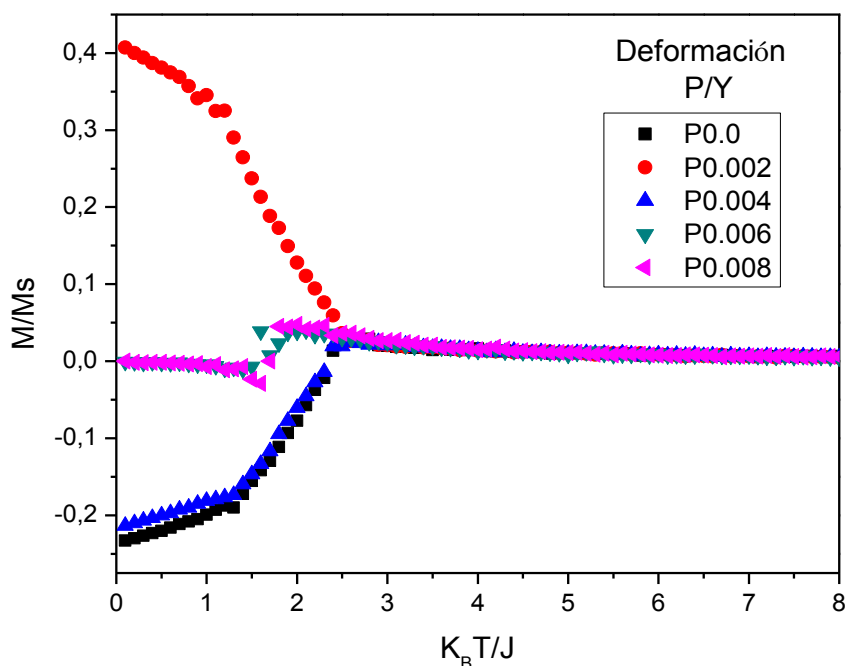
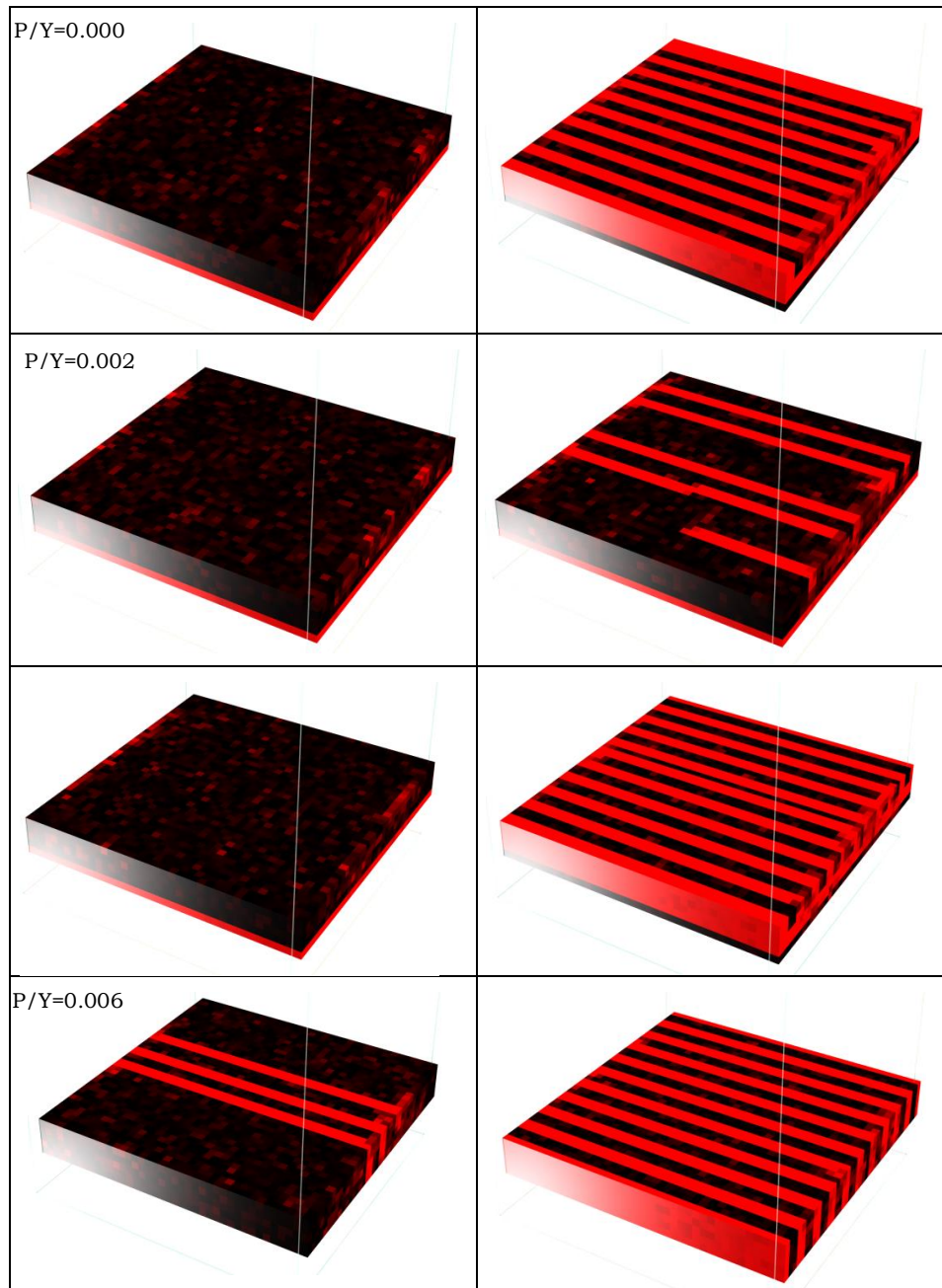


Figura 4.42. Efecto magnetoeléctrico sobre la curva de magnetización vs temperatura teniendo en cuenta una interacción dipolar magnética con $g=1.0$ a diferentes valores de presión.

Por otra parte, en la Figura 4.43 se muestra la evolución de la orientación magnética de los espines de la muestra. Puede observarse, como la disminución del orden FM ocurre a expensas del aumento del orden AF en arreglo de franjas paralelas al eje x , al aumentar la presión. La franja de color rojo en la primera capa del subsistema magnético que corresponde a una alineación de los momentos magnéticos en la dirección $-x$, antiparalelo a la dirección de las demás capas desaparece para dar lugar a la polarización total de la muestra en la dirección $+x$ para $g = 0.66$ o para dar lugar a la formación del arreglo de franjas con $g = 1.0$. El cambio en los signos de la magnetización a bajas temperaturas para un valor $g = 1.0$, puede entenderse, considerando el arreglo magnético en franjas alineadas en forma antiparalela. Así, la magnetización en

el eje x , corresponde a la diferencia entre los momentos magnéticos orientados en dirección x y los momentos orientados en la dirección $-x$. Dicha diferencia puede ser positiva, negativa o cero. Este cambio de signo, no implica necesariamente un cambio brusco en la energía de estos sistemas, solo refleja la existencia de dominios en forma de franjas AF al aumentar la intensidad de la interacción dipolar, por la presión ejercida.



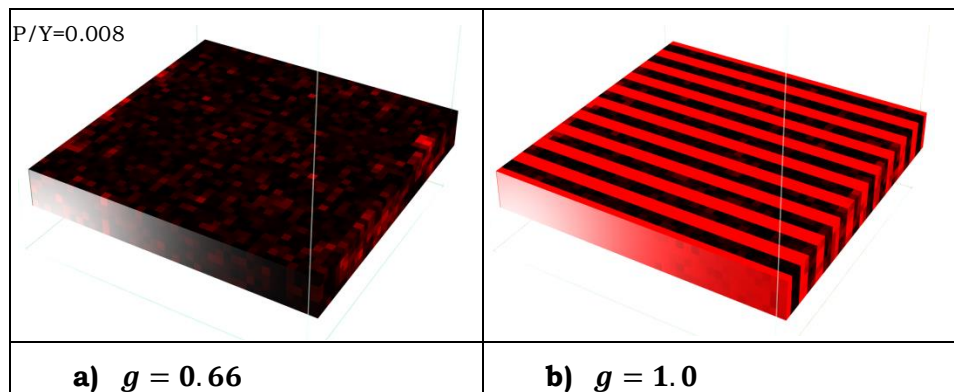


Figura 4.43. Configuraciones magnéticas considerando el efecto magnetoelectrico. Color rojo para las alineaciones magnéticas en la dirección $-x$ y negro para las alineaciones en la dirección $+x$.

En la Figura 4.44, se aprecia una vista por capas del sistema magnético correspondiente a $g = 1.0$, $gme = 5.0$ sin deformación por presión. En este caso, la interacción magnetoelectrica es lo suficientemente fuerte como para afectar las tres primeras capas magnéticas que aparecen ordenadas ferromagnéticamente en el plano xy . En tanto que para las capas más alejadas se mantiene presente el ordenamiento AF (Figura 4.45).

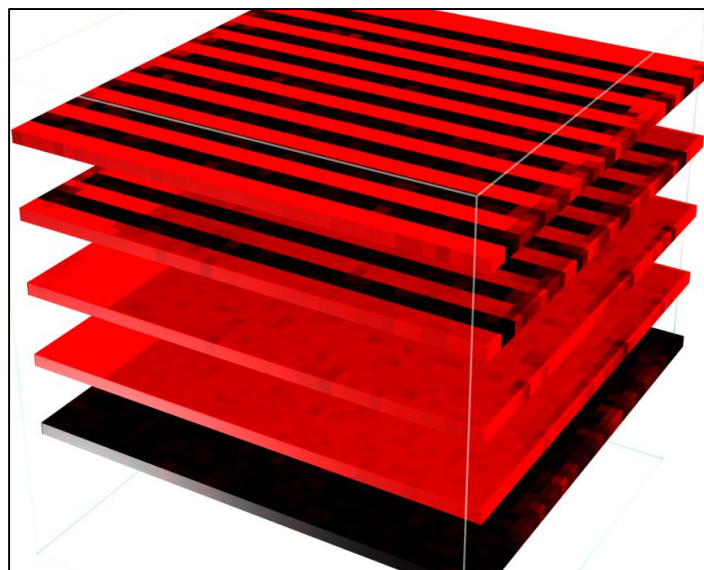


Figura 4.44. Detalle por capas del sistema magnético correspondiente a $g = 1.0$, $gme = 5.0$ sin deformación por presión.

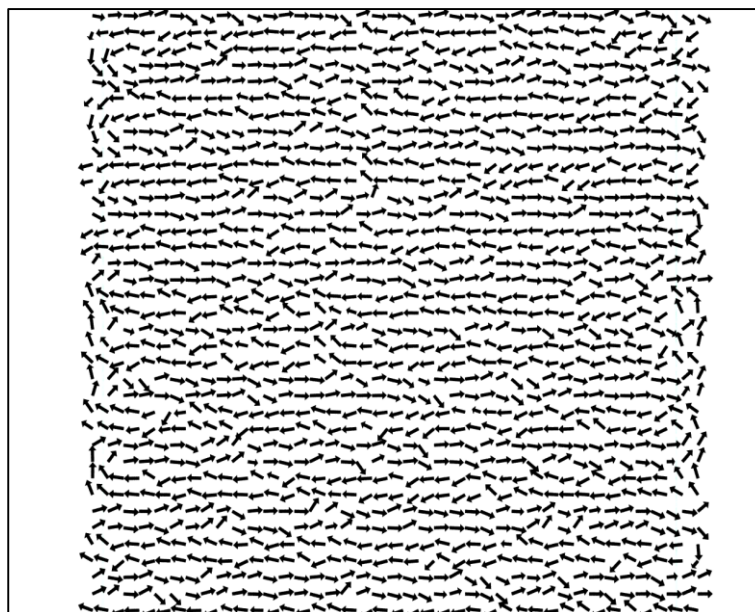


Figura 4.45. Dirección de los momentos magnéticos de la muestra de la figura anterior, vista desde arriba. Observar el ordenamiento AF en el plano.

En conclusión, para diferentes valores de los parámetros del Hamiltoniano que modela la bicapa FE/FM, fue posible identificar la interacción dipolar sobre el sistema magnético como variable importante en la pérdida del orden FM; así mismo, se logró determinar que dicha pérdida de orden podía dar lugar a ordenamientos AF en el plano de la muestra y FM entre planos. Por otro lado, el aumento de la presión sobre el sistema se traduce en menores polarizaciones eléctricas, modelando el efecto de vaciado de electrones de la interfase y favoreciendo de esta forma la magnetización total de la muestra hacia arreglos FM (bajas interacción dipolar) o de franjas AF (alta interacción dipolar). A bajas presiones o deformaciones de la muestra, se favorece la polarización eléctrica de la muestra FE, activando el mecanismo de acumulación de carga en la interfase y la interacción AF entre las primeras dos capas del sistema magnético. Los anteriores comportamientos revelan la existencia de valores en los parámetros del sistema que permiten modelar sistemas FE/FM, en los cuales es posible modular la magnetización con la presión o con la deformación.

4.4. Simulación de Propiedades Magnéticas y Eléctricas de Bicapas de PZT/LSMO

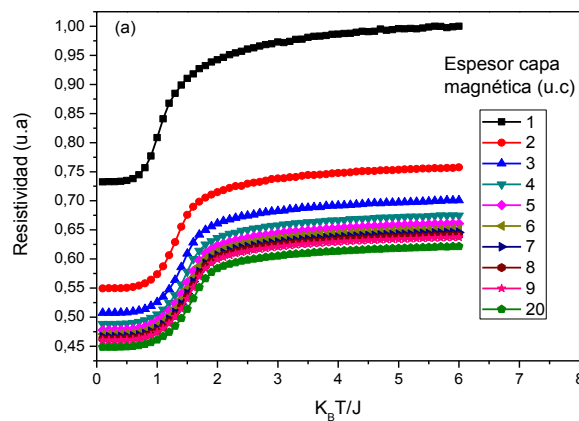
Las simulaciones efectuadas sobre la bicapa multiferroica son un insumo importante para lograr un buen ajuste entre el modelo genérico propuesto y los

comportamientos experimentales observados para el sistema PZT/LSMO. Al tener en cuenta el valor de J que reproduce la temperatura crítica en bloque del LSMO ($J=22.05$ meV) y el hecho de que g debe ser comparable en magnitud a dicho J para que sus efectos sean lo suficientemente fuertes como para alterar el comportamiento magnético de la muestra, se concluye que la simulación sobre la capa de LSMO puede omitir el término de interacción dipolar. Lo anterior verificando que el parámetro de interacción dipolar $g = \frac{\mu_0}{4\pi}$, es varios órdenes de magnitud menor que J . Esta suposición se refuerza, teniendo en cuenta, la alta polarización magnética característica del LSMO; es decir la predominancia de la interacción de intercambio magnético sobre cualquier otra contribución que desfavorezca el orden ferromagnético, como puede ser la interacción dipolar [19] [50]. Esta simplificación permite disminuir significativamente los tiempos de simulación requeridos en el cálculo de las interacciones de largo alcance.

4.4.1. Simulación de la Resistividad y la Magnetorresistencia

La influencia de la temperatura en la resistividad del subsistema magnético LSMO, está marcada por el orden magnético alcanzado por el sistema a cada temperatura y por el mecanismo del doble intercambio, que como ya se ha mencionado, es adecuado para explicar los fenómenos resistivos para el nivel de dopaje elegido para la manganita. En la Figura 4.46 (a) se observa las curvas simuladas de resistividad en función de la temperatura a distintos espesores de la capa magnética. Las curvas obtenidas muestran una curva siempre creciente de la resistividad con respecto a la temperatura, característico de un material metálico. En la Figura 4.46 (b) puede observarse el comportamiento experimental de la resistividad, correspondiente a una película de LSMO (100 nm) [183]. La comparación con las curvas simuladas sugiere un buen ajuste del modelo del doble intercambio al fenómeno de la resistividad en este material. El aumento en el espesor se manifiesta en el corrimiento hacia mayores valores de resistividad, asociado a las menores temperaturas críticas alcanzadas por las capas más delgadas. La variación de la resistividad con el recíproco del espesor a $K_B T/J=0.5$, se muestra en la Figura 4.46 (c). En ella se identifica una diferencial del $\sim 40\%$ entre los valores de la resistividad cuando se varía el espesor de la capa magnética desde $d_2 = 1$ c.u, hasta un valor asintótico para

el bloque (*bulk*). Dichos porcentaje es representativo (aproximadamente) para todo el rango de temperaturas considerado. Como es de esperarse, la velocidad de cambio de la resistividad se hace máxima a la temperatura de Curie, lo cual se evidencia al comparar las curvas de resistividad, magnetización y susceptibilidad magnética vs (T/T_c) (Figura 4.47 (a)). Esto es, el pico en la curva de susceptibilidad magnética que marca la temperatura de transición, se corresponde con la mayor rapidez de cambio en la resistividad. Lo anterior, se explica desde el modelo del doble intercambio, según el cual, la probabilidad de salto entre dos sitios magnéticos es mayor, cuanto más alineados paralelamente se encuentren los momentos magnéticos correspondientes. Se sigue que, la mayor velocidad de cambio en la resistividad ocurrirá en la región donde ocurre más rápidamente el cambio orden (ferroeléctrico)-desorden (paraeléctrico), es decir, en vecindades de la temperatura crítica. En la Figura 4.47 (b), se muestran curvas experimentales de magnetización vs temperatura obtenidas para una muestra de LSMO de 25 nm de espesor. La curva de magnetización vs temperatura indica que la muestra es ferromagnética y que tanto su temperatura de Curie ($T_c \sim 360$) como su magnetización de saturación a baja temperatura (10K) ($M \sim 580 \text{ emu/cm}^3$) son similares a los valores típicos del LSMO en estado masivo [184]. Por otro lado, la resistividad muestra ser creciente con la temperatura, con un punto de inflexión en la curva cercano a la temperatura crítica, en un comportamiento cualitativamente semejante al encontrado en las curvas simuladas.



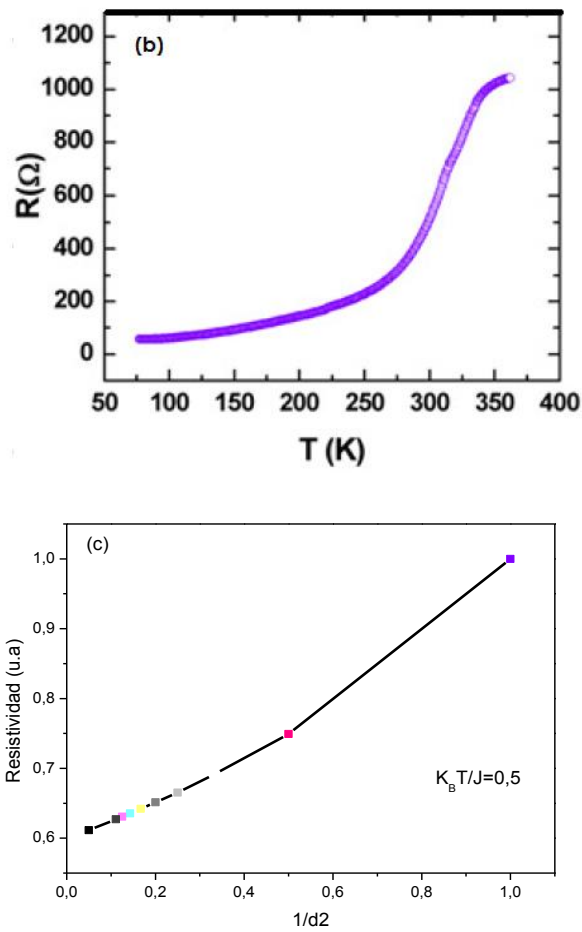


Figura 4.46. (a) Influencia de la temperatura en la resistividad para diferentes espesores de la capa magnética. (b) Comportamiento experimental de la resistividad de una capa de 100-nm $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (como aparece en [183]). (c) Resistividad a diferentes espesores a una temperatura de $0.5 K_B T$

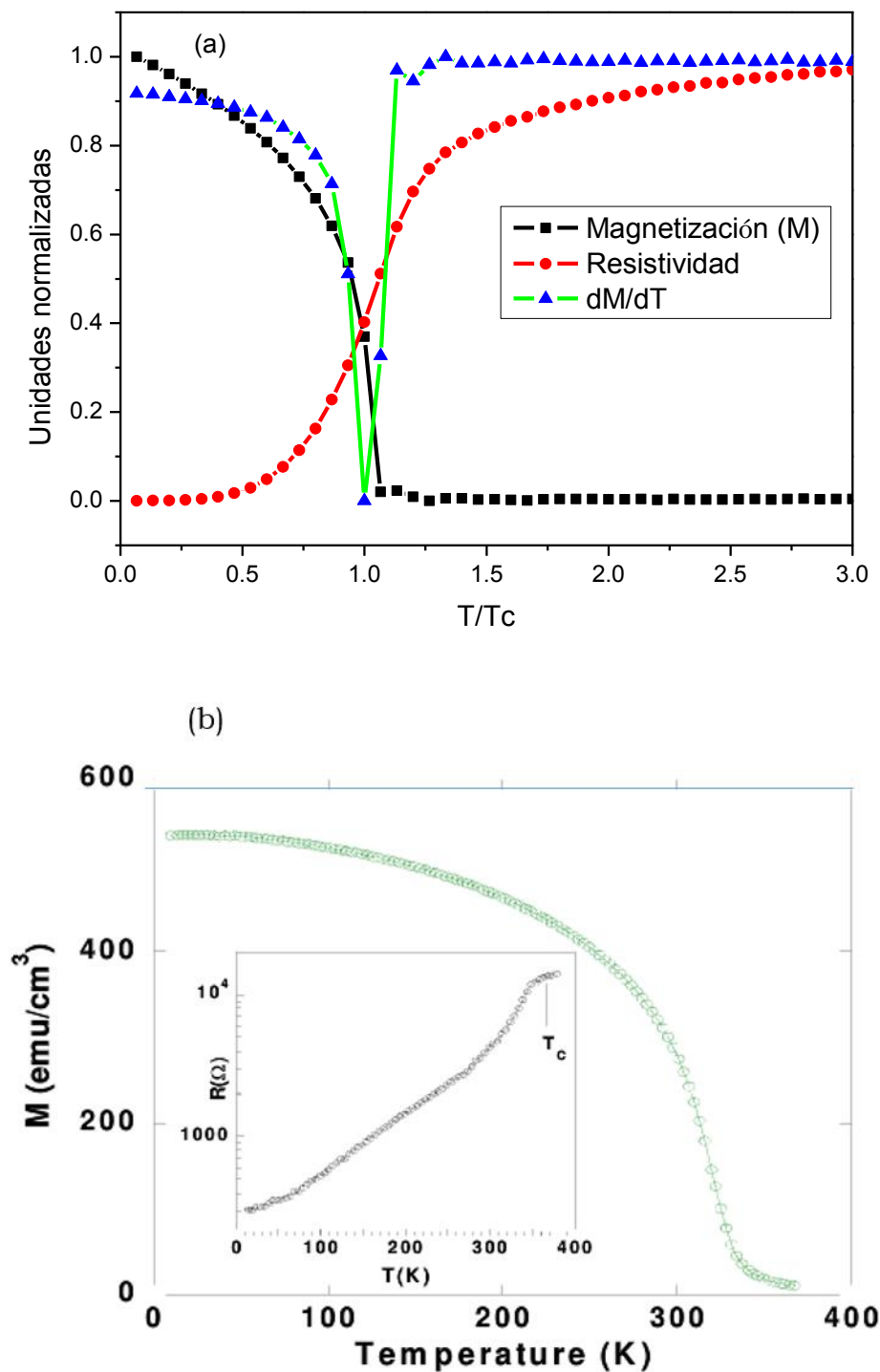


Figura 4.47 (a) Curvas simuladas de magnetización, resistividad y la derivada de la magnetización respecto a la temperatura para una capa de LSMO de espesor $d_2=9$ c.u.(b) Curvas experimentales de magnetización y resistividad respecto a la temperatura para una capa de LSMO de espesor 25 nm [180].

4.4.2. Influencia del Campo Magnético en la Resistividad

Los resultados de la simulación del comportamiento de la resistividad en función de la temperatura para diferentes campos magnéticos se muestran en la Figura 4.48. Las curvas presentan un corrimiento hacia mayores temperaturas al incrementar el campo magnético. Lo anterior ha sido observado en curvas experimentales y puede ser asociado al corrimiento en la temperatura crítica debido al mayor orden magnético que se origina al aumentar el campo [185], [186]. Este ordenamiento a mayores temperaturas generado por un campo magnético externo, puede cambiar completamente el comportamiento resistivo del material. Por ejemplo, la aplicación de campos magnéticos sobre la manganita PCMO (aislante a cualquier temperatura) puede generar la fase metálica a temperaturas menores a la crítica con la aplicación de unos pocos Teslas [187].

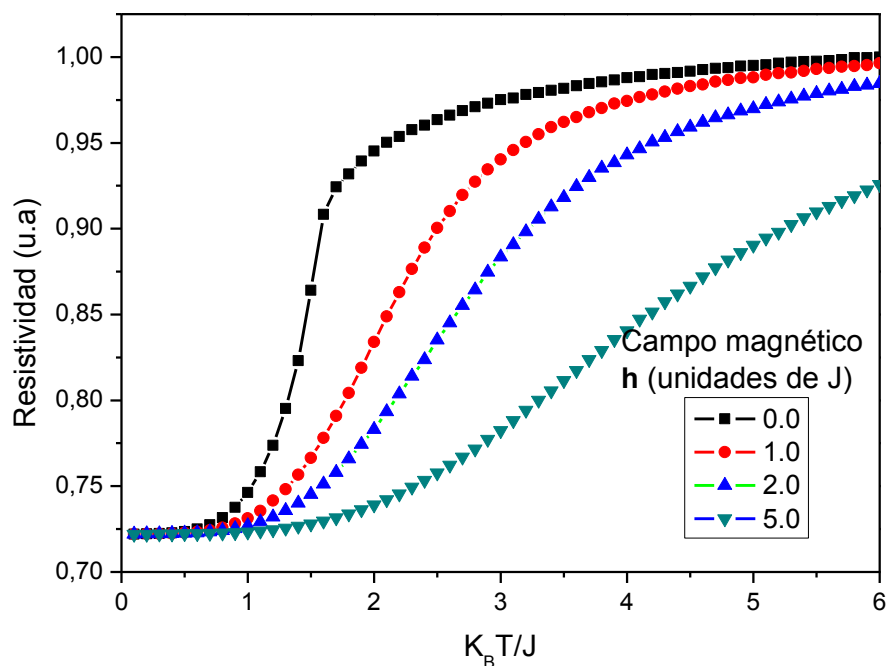


Figura 4.48. Comportamiento de la resistividad con la temperatura para diferentes campos magnéticos

Los resultados de la simulación para la magnetorresistencia en función de la temperatura, para diferentes campos magnéticos, calculada de acuerdo a la ecuación 3.13, se presentan en la Figura 4.49. Las curvas exhiben un máximo cercano a la temperatura crítica del material cuyo valor aumenta con el campo magnético. Para los valores de campo magnético seleccionados, la

magnetorresistencia toma valores hasta del 22%. Estos cambios en la resistividad por la acción de un campo magnético constituyen una de las principales características en las propiedades de transporte eléctrico en las manganitas y también han sido explicadas mediante el mecanismo del doble intercambio y la transición ferromagnética-paramagnética que tiene lugar. Un mayor campo magnético a una temperatura dada causa una mayor alineación FM de los momentos magnéticos y una menor resistividad [188]. El máximo en la magnetorresistencia se produce justo en la región de transición, donde el cambio orden-desorden es más alto. A bajas temperaturas los momentos magnéticos tienden a congelarse y las diferencias en el orden magnético o en la resistividad debidas a campos externos se hacen menores. Por otro lado, a altas temperaturas si bien se dan también cambios en la resistividad, estos se hacen menos fuertes debido al desorden existente.

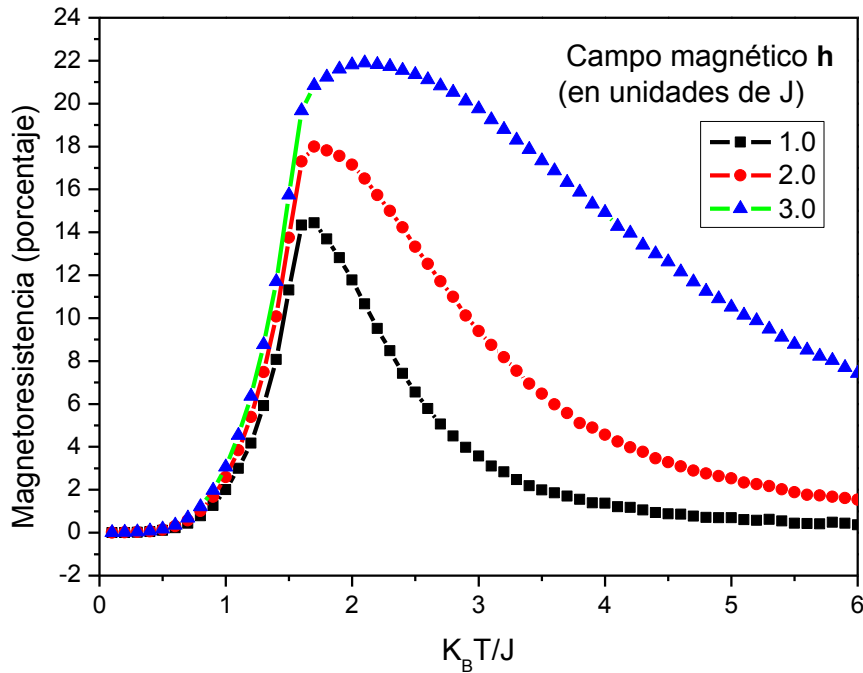


Figura 4.49. Dependencia de la magnetorresistencia con la temperatura para algunos valores del campo magnético (película de espesor $d_2=9$ c.u)

4.4.3. Influencia de la Temperatura en las Curvas de Resistividad vs Campo Magnético

La dependencia de la resistividad se simuló para varias temperaturas en un ciclo de histéresis magnético (Figura 4.50). Las curvas obtenidas muestran dos comportamientos diferentes: Primero, para temperaturas $T > T_c$ la resistividad presenta un máximo correspondiente a campo magnético cero; segundo, para

$T < T_c$, la muestra exhibe dos máximos, que pueden asociarse a la transición orden-desorden que ocurre para valores positivos y negativos del campo coercitivo (HC).

El campo magnético favorece la alineación de los espines, ayudando a la movilidad de los electrones e_g , dando al material un estado ferromagnético metálico, [60]. Para $T > T_c$, al incrementar la temperatura, el orden se pierde y se hace más difícil la movilidad electrónica. En este caso las trayectorias de la curva de resistividad para el incremento y disminución del campo magnético son prácticamente las mismas. Por el contrario, para $T < T_c$, estas dos trayectorias son diferentes, exhibiendo un comportamiento histerético [189]. Al disminuir la temperatura, los picos exhiben una caída más brusca en la resistividad, al aumentar el campo magnético (en ambas direcciones, positiva y negativa), lo anterior puede asociarse a un desorden fuerte del sistema en cercanías de $\pm H_c$. Este es un comportamiento típico del fenómeno de CMR [190]. Como se mencionó anteriormente y de acuerdo con la Figura 4.51, la distancia entre los picos en las curvas de resistividad coincide con el ancho en las curvas de magnetización de los ciclos de histéresis. El campo coercitivo en las curvas de magnetización se relaciona con el campo magnético requerido para anular la magnetización. En este punto de magnetización cero, el sistema exhibe un desorden fuerte que conduce a un incremento apreciable de la resistividad, según se observa en el máximo de la resistividad en vecindades de H_c [191].

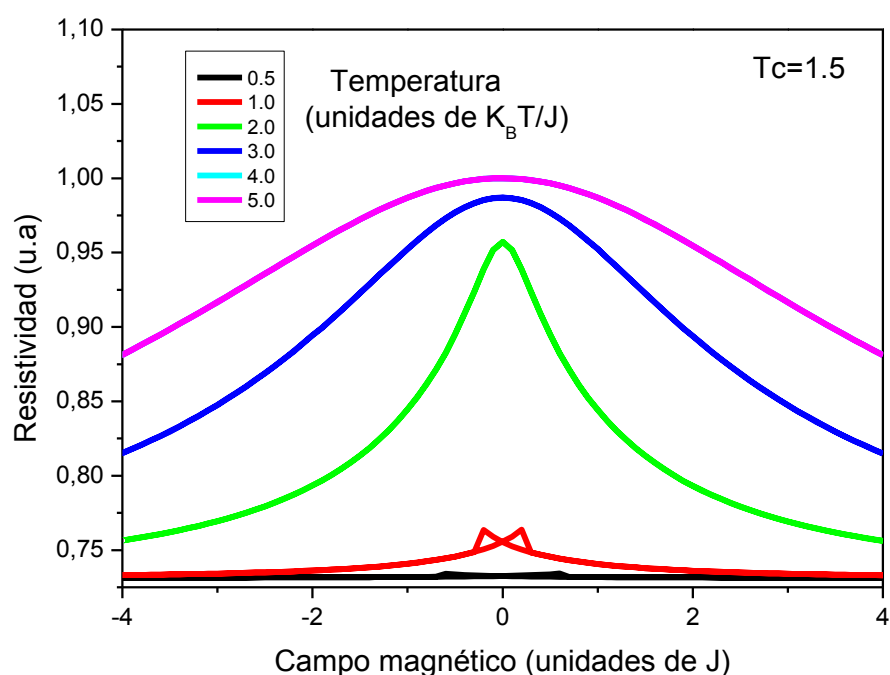


Figura 4.50. Resistividad vs campo magnético para varias temperaturas, mayores y menores que T_c .

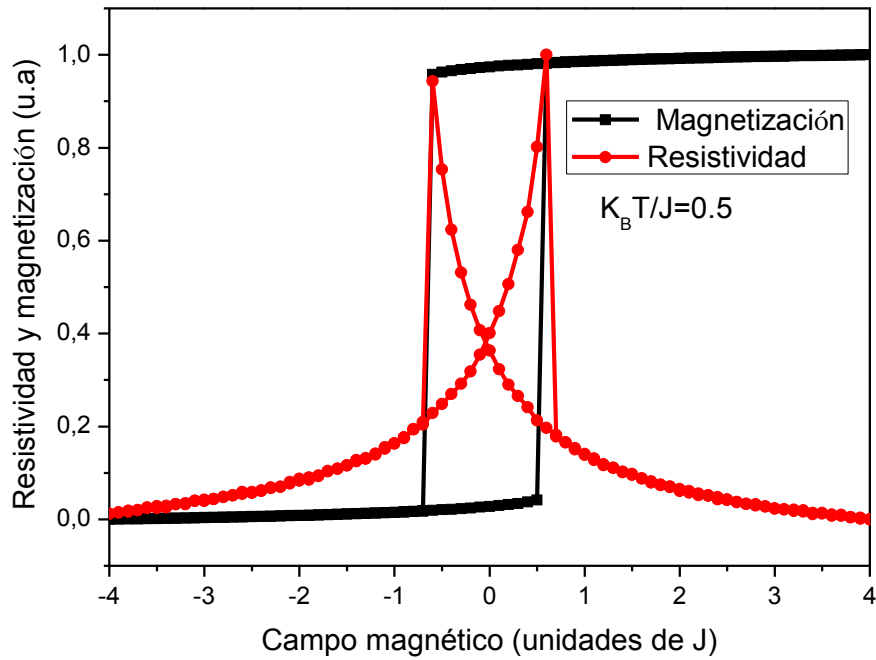


Figura 4.51. Histéresis magnética y resistividad vs campo magnético para $T < T_c$.

Como es de esperarse, este fenómeno asociado a la histéresis es más notorio, al incrementarse H_C y la magnetización de saturación a temperaturas más bajas [94], como se observa en la Figura 4.52. Dicho incremento es causado por el mayor orden del sistema, favorecido por la fase FM. También puede observarse como H_C prácticamente desaparece a T_c .

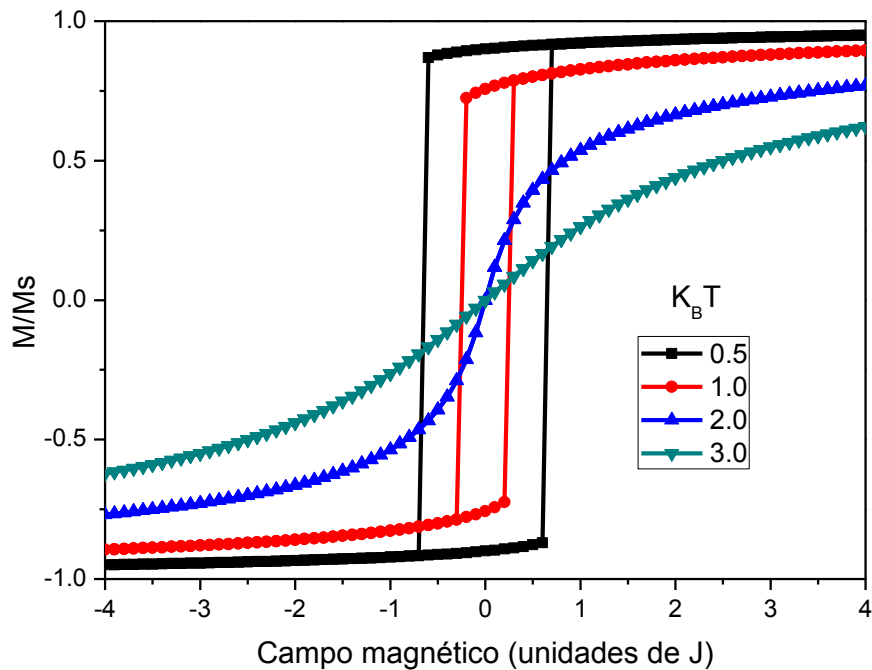


Figura 4.52. Histéresis magnética en función de la temperatura

En conclusión, se realizaron simulaciones de la resistividad en capas delgadas de sistemas FM, teniendo en cuenta los efectos de los cambios en la temperatura y el campo magnético. El modelo utilizado combina un Hamiltoniano tipo Heisenberg, el mecanismo del doble intercambio y el método de Monte Carlo. Lo anterior permitió obtener curvas experimentalmente observadas en esta clase de compuestos. En general, las curvas presentan una fuerte dependencia en la temperatura y el campo magnético y consecuentemente, con la transición FM/PM que toma lugar.

A bajas temperaturas existe un mayor orden FM, lo cual genera una mayor probabilidad de salto de electrones entre sitios magnéticos y por lo tanto una menor resistividad. De igual forma, para una temperatura dada, un mayor campo magnético causa un mayor orden magnético y una menor resistividad. Los comportamientos observados corresponden a los reportados experimentalmente para esta clase de compuestos [183], [125], [19],[180].

4.4.4. Simulación del efecto magnetoeléctrico

La simulación del efecto magnetoeléctrico sobre la capa de PZT/LSMO se realizó sobre capas de diferentes espesores, generando curvas de magnetización contra temperatura para los periodos de acumulación y depleción. También se tuvo en cuenta el efecto de la deformación (P/Y) tanto para estas mismas curvas como en la simulación de ciclos de histéresis magnetoeléctrica, para temperaturas menores y mayores a la temperatura de cruce T_x .

En primer lugar, el comportamiento de la magnetización con respecto a la temperatura es cualitativamente muy semejante para los espesores escogidos $d_2=5$ y $d_2=9$ c.u. Para $d_2=5$ c.u, la curva de depleción satura al 100% y la de acumulación a un porcentaje del 60%, en tanto que para la muestra de espesor $d_2=9$ c.u, los porcentajes son 100% y 77,8% respectivamente, cruzándose ambas curvas a una temperatura T_x , cercana a la temperatura crítica. Lo anterior se justifica por el peso en la diferencia de magnetizaciones que ocasiona la alineación antiferromagnética a bajas temperaturas, en las primeras dos capas de la capa magnética (LSMO) en el periodo de acumulación (Figura 4.53 y Figura 4.54). Dichos cambios en la magnetización se observan para valores de deformación $P/Y=0.0$, 0.002 y 0.004 . Para $P/Y=0.006$, 0.008 y 0.01 ambas

curvas coinciden saturando al 100%. En este caso, es la presión sobre la capa ferroeléctrica la que inhibe la polarización de la misma y por ende, inhibe a su vez el efecto magnetoeléctrico.

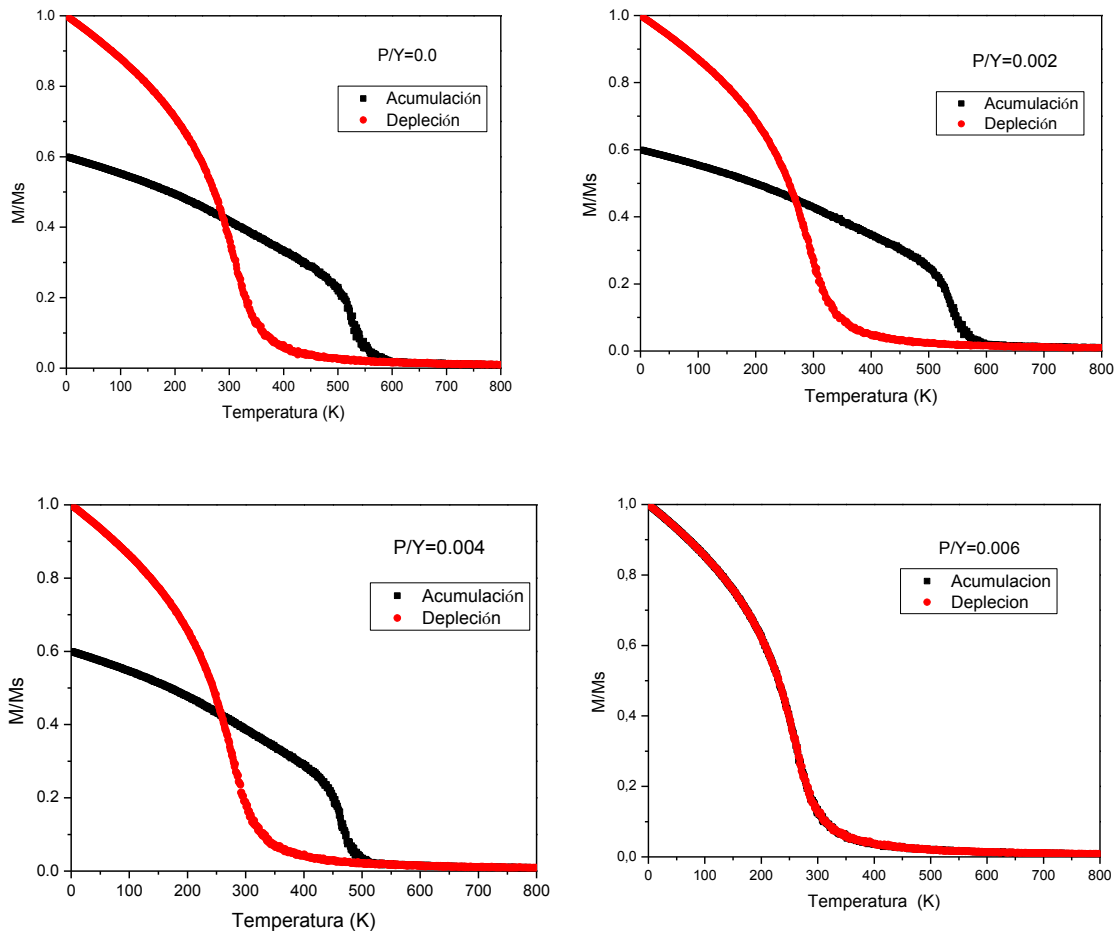
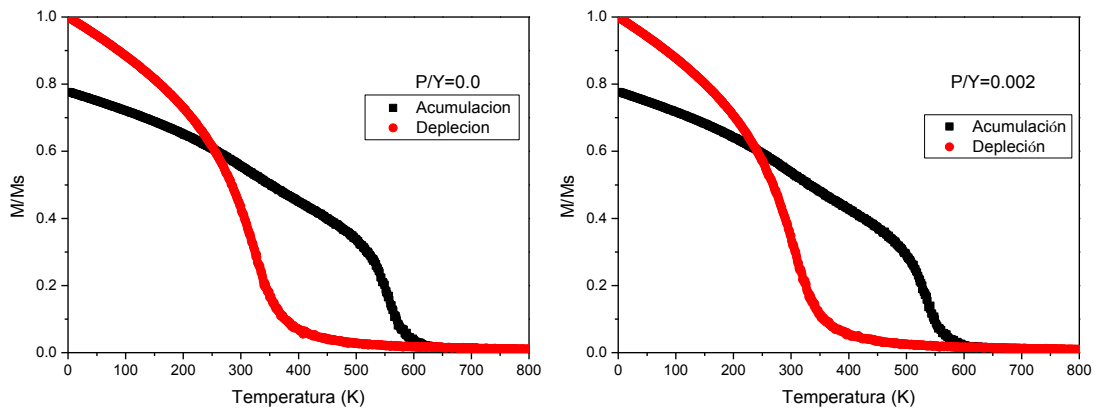


Figura 4.53. Comportamiento de la magnetización de la bicapa PZT/LSMO al variar la temperatura para los estados de acumulación y depleción a diferentes deformaciones. Espesores $d_1 = 5$ y $d_2 = 5$ c. u.



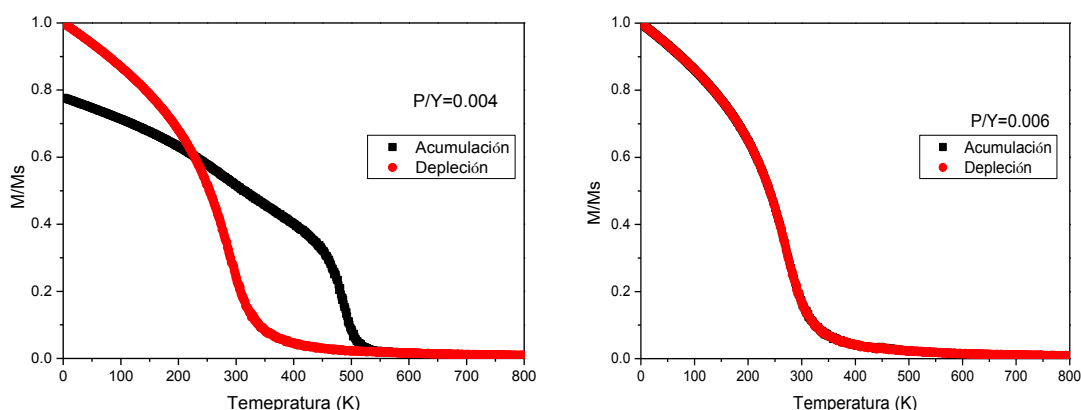


Figura 4.54. Comportamiento de la magnetización de la bicapa PZT/LSMO al variar la temperatura para los estados de acumulación y depleción a diferentes deformaciones. Espesores $d_1 = 9$ y $d_2 = 9$ c.u.

Cuando se incrementa la presión, la magnetización obedece a diferentes mecanismos que compiten entre sí: primero, la acumulación de carga se desfavorece al aumentar la presión y la alineación AF en la interfase disminuye, fenómeno más notorio a bajas temperaturas. Sin embargo, asociado a la misma acumulación de carga está el aumento en la constante de interacción en las capas que contribuyen al apantallamiento, lo que tiende a aumentar la magnetización, en un fenómeno apreciable a mayores temperaturas. Por otro lado, las constantes de interacción están ligadas a un decaimiento exponencial con la deformación, razón por la cual se genera el corrimiento de las curvas hacia menores valores de magnetización (Figura 4.55 y Figura 4.56).

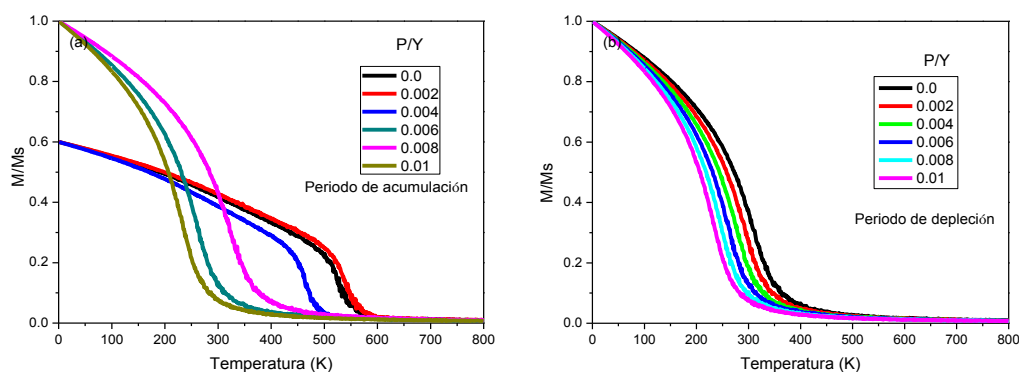


Figura 4.55. Curvas de magnetización vs temperatura a diferentes deformaciones. (a) para el periodo de acumulación. (b) para el periodo de depleción. Espesores $d_1 = 5$ y $d_2 = 5$ c.u.

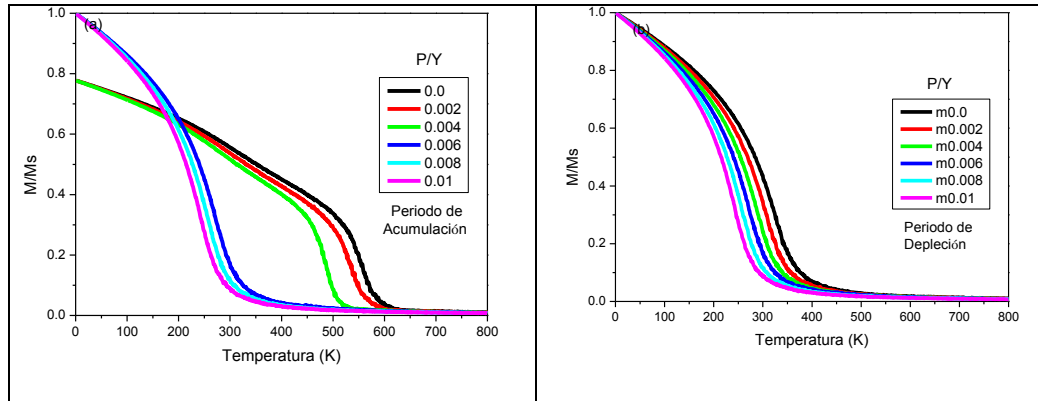


Figura 4.56. Curvas de magnetización vs temperatura a diferentes deformaciones. (a) para el periodo de acumulación. (b) para el periodo de depleción. Espesores $d_1 = 9$ y $d_2 = 9$ c.u.

Las simulaciones también permiten evidenciar el cambio porcentual de la magnetización entre los estados de acumulación y depleción (Figura 4.57). Se observa como a deformaciones $P/Y=0.0$, 0.002 y 0.004 existen dos regiones donde el cambio es más notorio; una región a bajas temperaturas influenciada por un estado dominado por el arreglo AF en las primeras dos capas del sistema magnético y FM más allá de estas dos capas: otra región a temperaturas cercanas a la T_c del sistema magnético, dominada en este caso por el fuerte cambio orden desorden característico de la transición. Nuevamente, en la primera región, este cambio disminuye en la medida en que aumenta el espesor de la capa magnética (menos proporción de momentos magnéticos con alineación AF) con un cambio porcentual de la magnetización de aproximadamente 40% para $d_2=5$ y 23% para $d_2=9$ c.u. En la segunda región, el cambio orden-desorden es más notorio para el sistema de mayor espesor dada la mayor proporción de momentos magnéticos que pueden alcanzar una configuración FM, con un porcentaje de cambio máximo en la magnetización de aproximadamente 30% para la capa magnética de espesor $d_2=5$ y del 38% para la capa de espesor $d_2=9$ c.u. Como se ha mencionado antes, las deformaciones consideradas $P/Y=0.006$, 0.008 y 0.01 desfavorecen el fenómeno ME y los cambios entre los estados de acumulación y depleción son mínimos. Se observa igualmente como el aumento en la deformación se traduce en un corrimiento de las curvas de porcentaje de cambio en la magnetización debido al corrimiento en la temperatura crítica del material, tanto de la capa ferroeléctrica (PZT) como ferromagnética (LSMO).

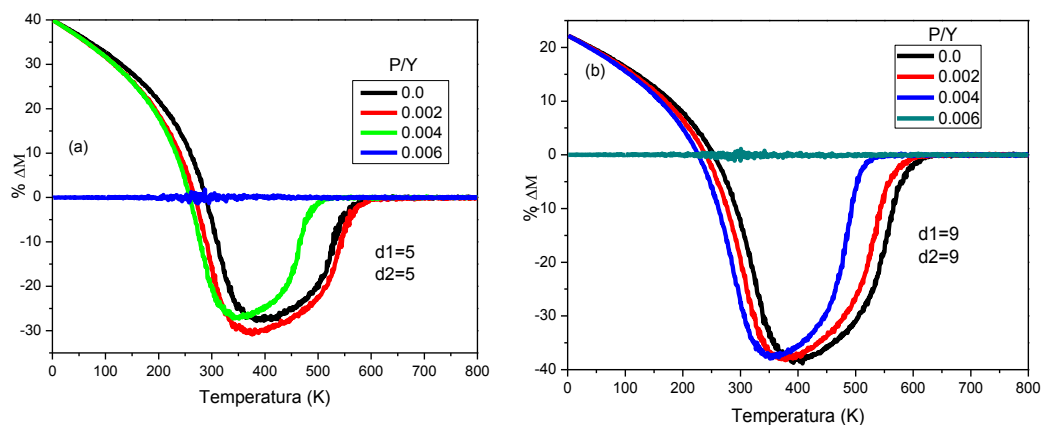


Figura 4.57. Cambio porcentual de la magnetización ($\% \Delta M$) en la dirección x entre los estados de acumulación y depleción en función de la temperatura a diferentes deformaciones, para espesores de la capa eléctrica y magnética (a) $d_1 = d_2 = 5$ y (b) $d_1 = d_2 = 9$ c. u.

El ciclo de histéresis exhibido por el subsistema ferroeléctrico define el comportamiento correspondiente en la magnetización del subsistema ferromagnético. Esto es, en las regiones de saturación de la polarización eléctrica (altos campos eléctricos positivos), la acumulación de portadores en la interfase se favorece, generando una magnetización menor a la máxima teórica. Esto debido al efecto de desorden introducido por la temperatura y al orden magnético AF en las primeras dos capas del subsistema FM. Al disminuir el campo eléctrico hasta el campo coercitivo (negativo) se produce la inversión de dipolos y cesa el efecto magnetoeléctrico por acumulación de carga, permitiendo la magnetización del subsistema magnético hacia un estado predominantemente FM con una saturación dictada por la temperatura a la que se barre el ciclo. Al recorrer el ciclo en sentido contrario, es decir, hacia mayores campos eléctricos, la polarización eléctrica y por tanto la magnética presentan variaciones muy pequeñas, lo cual se mantiene hasta que se alcanza de nuevo el campo coercitivo (positivo) y se genera la inversión de los dipolos eléctricos y la aparición de nuevo de la acumulación de portadores y la disminución de la magnetización, con lo cual se cierra el ciclo magnetoeléctrico (Figura 4.58). El ancho del ciclo magnetoeléctrico depende la magnitud de la constante de interacción magnética y a temperatura constante, la variación es mínima al aumentar el espesor.

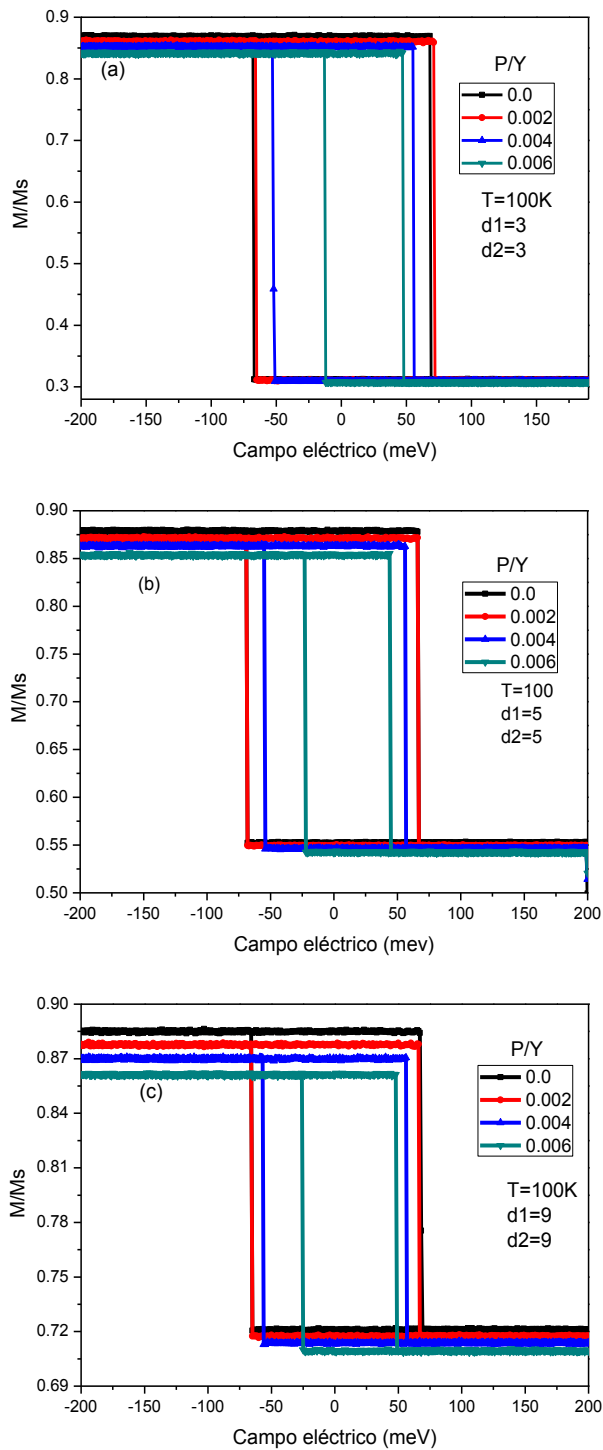


Figura 4.58. Ciclo magnetoeléctrico bicapa PZT/LSMO (a) espesor $d_1=d_2=3$. (b) $d_1=d_2=5$. (c) $d_1=d_2=9$ c.u. ($T=100K$).

Por otro lado, la magnetización remanente en el ciclo magnetoeléctrico aumenta con el espesor y disminuye linealmente con la deformación como se evidencia en la Figura 4.59. Al someter el sistema a deformación, los ciclos eléctricos disminuyen el campo coercitivo, con su correspondiente cambio en la anchura de los ciclos magnetoeléctricos. Se observa igualmente en las

simulaciones un corrimiento en el ciclo magnetoeléctrico al aumentar la deformación por esfuerzo sobre la muestra. Dicha asimetría se origina, ya que al aumentar la deformación es necesario aplicar un mayor campo eléctrico (positivo) para lograr la inversión de los dipolos eléctricos, lo que no ocurre a deformación cero.

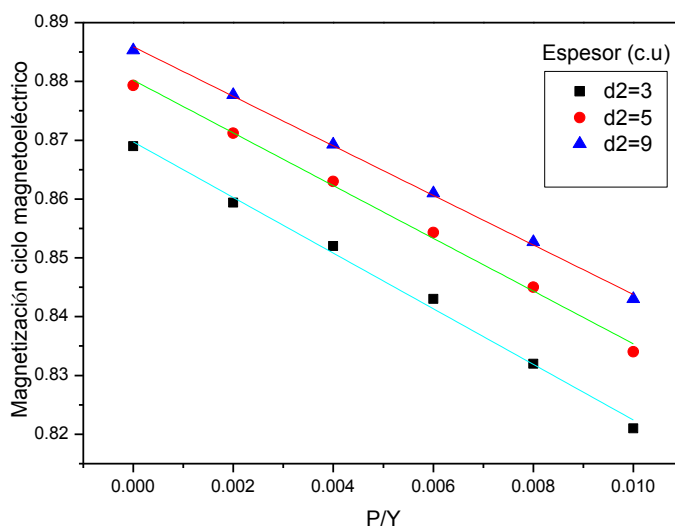


Figura 4.59. Comportamiento de la magnetización remanente normalizada en los ciclos magnetoeléctricos al variar la deformación para espesores $d1=d2=3$, $d1=d2=5$ y $d1=d2=9$ c.u a $T=100K$.

Como es de esperarse, los cambios en la magnetización del subsistema magnético (LSMO) debidos a cambios en la polarización del sistema eléctrico (PZT), se ven reflejados en el comportamiento resistivo de la manganita. Se obedece en todo caso, la regla dictada por el doble intercambio; a mayor magnetización menor resistividad y viceversa. Las curvas simuladas de resistividad contra temperatura a diferentes valores de deformación se aprecian en la Figura 4.60. Para los valores de deformación considerados, la resistividad en el periodo de depleción refleja la transición ferromagnética-paramagnética, mostrando una curva característica para compuestos metálicos y evidentemente acorde con el comportamiento experimentalmente reportado para el LSMO [19], [96], [26]. Para el periodo de acumulación y niveles de deformación $P/Y=0.0$, 0.002 y 0.004 la resistividad es menor comparada con aquella del periodo de depleción exhibiendo dos regiones de transición (puntos de inflexión de la curva) asociados a la transición ferroeléctrica-paraeléctrica del PZT y la transición ferromagnética metálica-paramagnética metálica del LSMO.

Nuevamente, al considerar mayores deformaciones, la reducción en el efecto magnetoelectrico se expresa en curvas que tienden a la forma mostrada en las curvas de depleción. Lo anterior debido a que a estos niveles de deformación, el efecto magnetoelectrico entre las capas FE y FM se anula por la baja polarización de la capa de PZT.

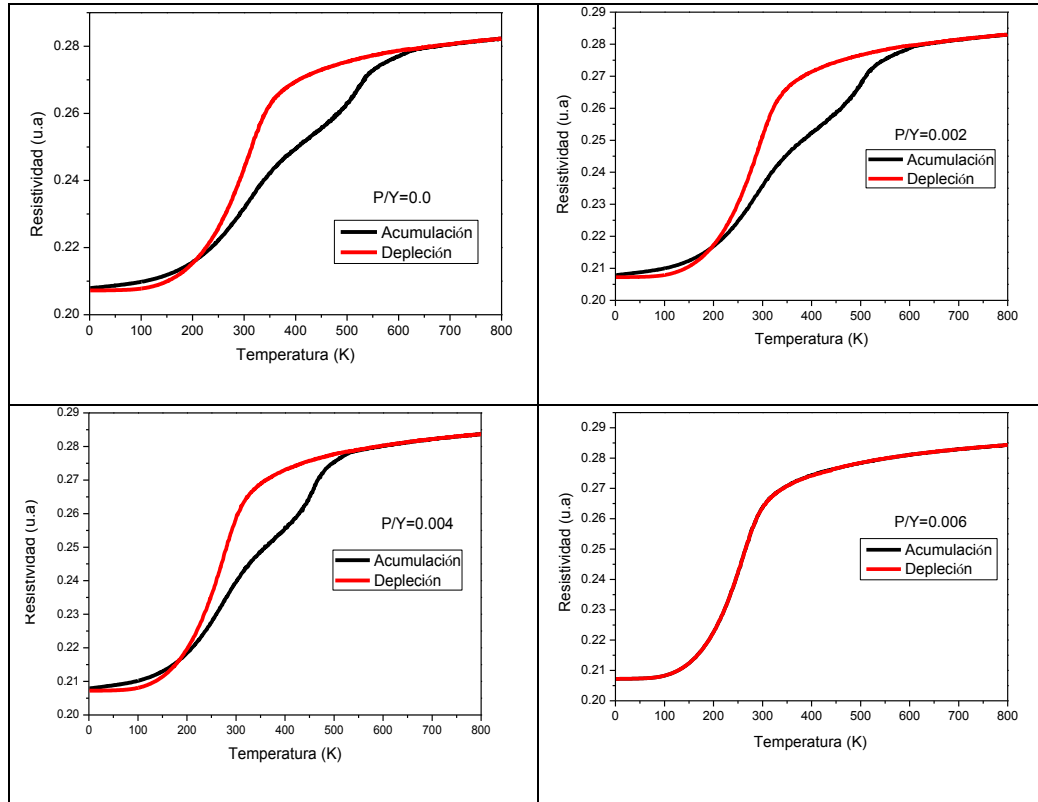


Figura 4.60. Comportamiento de la resistividad para la bicapa PZT/LSMO al variar la temperatura para los estados de acumulación y depleción a diferentes deformaciones. Espesores $d_1 = 9$ y $d_2 = 9$ c. u.

El corrimiento de las curvas de magnetización vs temperatura con la variación en la deformación se traduce en los subsiguientes corrimientos en las curvas de resistividad tanto para el periodo de acumulación como para el de depleción (Figura 4.61). Por otra parte, el cambio porcentual de la resistividad respecto a la temperatura para $P/Y=0.0$, 0.002 y 0.004 , está marcado por dos extremos relativos. Un máximo ($\approx 8\%$) a una temperatura cercana a la crítica, consecuencia de la transición orden desorden y un mínimo a baja temperatura, dado por la transición AF en las capas de la interfase capas de la interfase del sistema magnético ($\approx 1\%$). Para deformaciones $P/Y=0.006$, 0.008 y 0.01 , el cambio en la resistividad es despreciable (Figura 4.62).

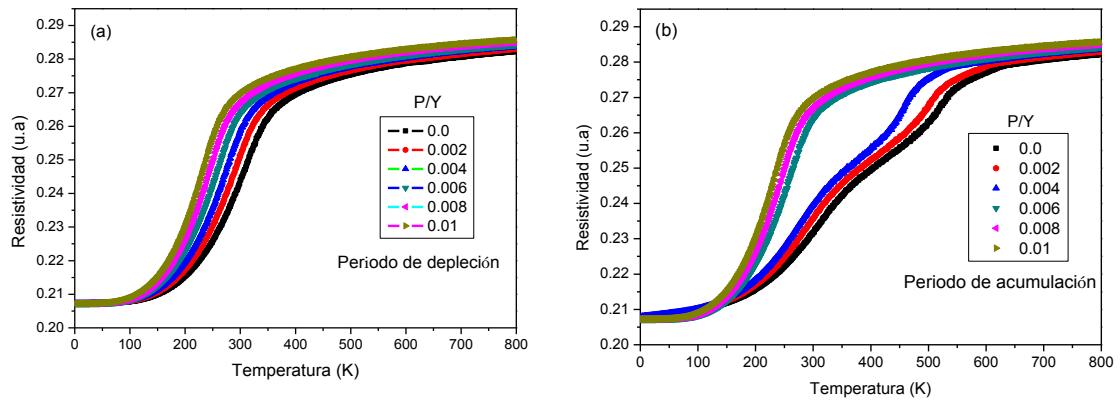


Figura 4.61. Comportamiento de la resistividad con la temperatura a diferentes valores de deformación (P/Y). (a) periodo de depleción. (b) periodo de acumulación. Espesor $d_1=d_2=9$ c.u.

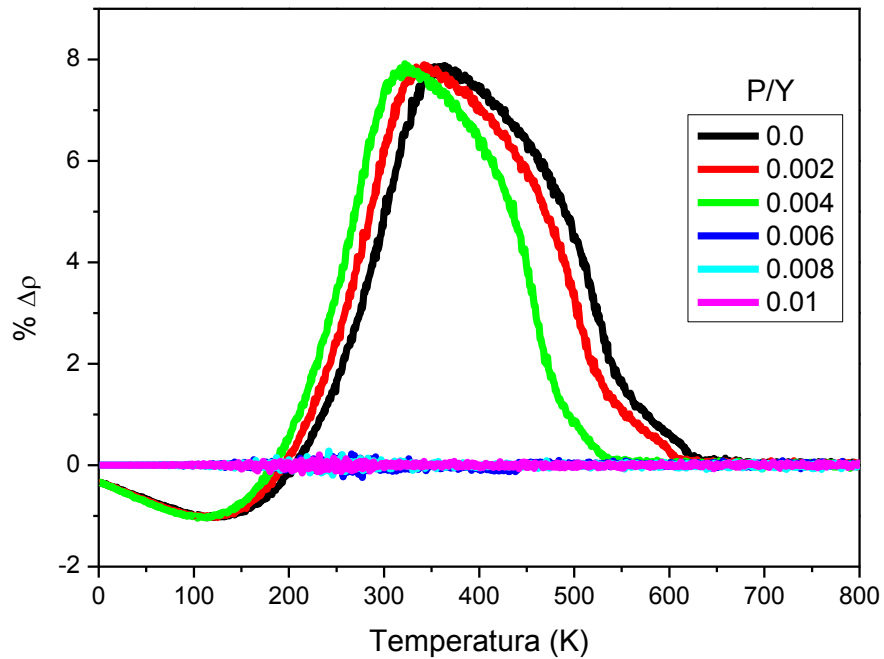


Figura 4.62. Porcentaje de cambio en la resistividad (% $\Delta\rho$) respecto de la temperatura para varios valores de deformación en una muestra de espesor $d_1=d_2=9$ c.u.

Capítulo 5

5. Conclusiones

A lo largo de este trabajo se hizo una revisión sobre aspectos teóricos fundamentales a tener en cuenta, para el modelado y simulación de propiedades magnéticas y de transporte de bicapas multiferroicas FE/FM, mediante el método de Monte Carlo. Se planteó un modelo tipo DIFFOUR para la capa ferroeléctrica, un modelo tipo Jansen para la capa ferromagnética y se propuso un modelo para la interacción magnetoeléctrica que tuviera en cuenta las observaciones experimentales reportadas para bicapas similares, en las cuales fuera determinante el mecanismo magnetoeléctrico por acumulación de carga. Igualmente, se incorporaron al modelo constantes elásticas como el módulo de Young y el coeficiente de Poisson con lo cual fue posible identificar el comportamiento del sistema bajo la acción de deformaciones causadas por esfuerzos perpendiculares al plano de la película.

Las simulaciones efectuadas sobre el subsistema ferroeléctrico permitieron evidenciar un acercamiento entre el modelo propuesto y el comportamiento experimental de materiales con estructura cúbica tipo perovskita. En particular, fue posible ajustar el modelo para que reprodujera características distintivas del ferroeléctrico PZT, como su temperatura en bloque, el comportamiento de su polarización con respecto a la temperatura, el campo eléctrico, la deformación y el espesor de la película.

En forma similar, para la capa ferromagnética se realizaron extensas simulaciones sobre el modelo genérico logrando encontrar valores para los parámetros del mismo, bajo los cuales el sistema simulado reprodujo comportamientos magnéticos y de transporte muy cercanos a aquellos reportados en la literatura tanto para materiales con una fuerte dependencia en la interacción dipolar como aquellos donde esta interacción es despreciable o

muy débil, entre ellos el LSMO. El modelo permitió la simulación del efecto de la deformación o de la presión uniaxial sobre la muestra magnética. A este respecto fue posible ajustar los parámetros del Hamiltoniano para obtener corrimientos en la temperatura crítica acordes a los reportados experimentalmente para cambios en la deformación. Ligado esto, claro está a los cambios en la magnetización correspondientes tanto en relación a la temperatura como al campo magnético y al espesor de la muestra.

El modelo del doble intercambio utilizado para el cálculo de la resistividad en la capa magnética arrojó curvas características para este compuesto en el rango de dopaje considerado en este trabajo. Dichas curvas presentaron una transición del sistema desde una fase ferromagnética (metálica) a una paramagnética (metálica). El aumento en el espesor se manifiesta en el corrimiento hacia mayores valores de resistividad, asociado a las menores temperaturas críticas alcanzadas por las capas más delgadas. Por otro lado, el modelo planteado para la resistividad marca comportamientos cualitativamente cercanos a los experimentales en cuanto a la respuesta de la resistividad del sistema a la aplicación de campos magnéticos externos. Según lo esperado, las curvas de resistividad vs temperatura presentan un corrimiento por la aplicación de campos magnéticos así como una disminución en la resistividad. Igualmente, se observaron máximos para la magnetorresistencia en temperaturas cercanas a la temperatura crítica del material, que para los campos escogidos alcanzó valores hasta del 22%. Al estudiar la respuesta de la resistencia del sistema simulado al someterse a un ciclo de campo magnético, se obtuvieron dos comportamientos diferentes: Primero, para temperaturas $T > T_c$ la resistividad presentó un máximo correspondiente a campo magnético cero; segundo, para $T < T_c$ exhibió dos máximos que pueden asociarse a la transición orden-desorden que ocurre para valores positivos y negativos del campo coercitivo (H_C). La explicación a todos estos comportamientos de la resistividad puede darse de una manera simple recordando la esencia del mecanismo del doble intercambio, esto es; la resistividad esta ligada al orden magnético. A mayor orden magnético menor es la resistividad (mayor probabilidad de salto entre sitios magnéticos) y viceversa. Evidenciándose esto último en la estrecha relación entre las curvas de magnetización y resistividad.

Se hizo un estudio detallado de la influencia de los distintos parámetros del modelo genérico de bicapas FE/FM. Se estableció la existencia de un valor de

la constante magnetoeléctrica g_{me} , para el cual el sistema pasa de comportarse como un ferromagneto clásico a uno con ordenamiento AF en las capas más cercanas a la interfase con el material FE, así mismo, el aumento en la longitud de apantallamiento se reflejó en aumentos en los valores de magnetización del sistema, explicados a su vez por el mayor número de sitios magnéticos con interacción de intercambio $J_2 > J_1$. Al considerar el aumento de J_2 Se observan dos situaciones generales: (i) a bajos valores de J_2 , las curvas de magnetización en los periodos de acumulación y depleción tomaron caminos separados hasta alcanzar sus valores de saturación. (ii) A partir de $J_2 \approx 1.5 J_1$ el corrimiento en la temperatura crítica es lo suficientemente grande como para generar tres regiones de interés entre estas curvas, previamente observadas experimentalmente. Por otro lado, la constante g_{me} considera el cambio en el ordenamiento magnético. Teóricamente estos comportamientos pueden explicarse en compuestos como el LSMO a partir de su diagrama de fases. En este es evidente como el dopaje está directamente relacionado con la cantidad de electrones de conducción, la magnetización, la temperatura crítica y en forma más dramática con el ordenamiento magnético.

Al calcular la diferencia en la magnetización entre los estados de acumulación y depleción se encontró un efecto magnetoeléctrico importante, no solo a bajas temperaturas, sino también a temperaturas próximas a la temperatura crítica del material. En teoría, este comportamiento abre las puertas hacia el estudio de aplicaciones del efecto ME en esta clase de compuestos a temperatura ambiente o aún mayor.

Igualmente, para este modelo genérico se tuvo en cuenta el efecto de una presión uniaxial perpendicular al plano de la película. La deformación causada por esta presión explica los cambios en la intensidad de la interacción entre dipolos eléctricos y de la interacción dipolar magnética en la capa FM, afectando claro está la magnitud del efecto magnetoeléctrico. Se encontró como una mayor presión sobre el sistema FE/FM en la dirección perpendicular a la película ocasiona una menor polarización eléctrica en este mismo eje, favoreciendo la polarización en el plano. Por otra parte, la magnetización de la capa FM en la dirección $+x$, se ve reducida por el efecto de la interacción dipolar magnética. Lo anterior mediado claro está por las intensidades propias de estos fenómenos dadas por la magnitud de los parámetros del sistema (constante de interacción

dipolar g , constante de interacción magnetoeléctrica g_{me} y de interacción entre dipolos eléctricos U_0).

En las simulaciones hechas sobre la capa FM se evidenció como la variación del parámetro de interacción dipolar magnética g puede generar ordenamientos FM o AF, lo cual se traduce en cambios significativos en la magnetización del sistema. Se identificó igualmente la existencia de un valor $0.65 \leq g \leq 0.69$ a partir del cual el ordenamiento FM en la dirección $+x$ cae drásticamente dando lugar a ordenamientos AF en el plano xy y FM entre planos en forma de franjas paralelas en la dirección x . Para valores de g en este rango el sistema magnético es especialmente sensible a cambios de presión aún sin considerar el efecto magnetoeléctrico ($g_{me} = 0$). Se establece entonces la posibilidad de que existan heteroestructuras multiferroicas para las cuales sea posible modular no solo la magnitud de la magnetización sino la naturaleza de las configuraciones magnéticas a través de la presión o de las deformaciones del material.

Se encontró igualmente que la intensidad de la interacción dipolar dada por el valor de la constante g es determinante en el comportamiento magnético del sistema y como sería de esperarse, está ligado a la deformación presente. Para valores bajos de g y bajas presiones el sistema experimenta acumulación de carga en la interfase, con la alineación AF en las primeras dos capas del subsistema magnético, siendo nula la aparición de configuraciones magnéticas generadas por la interacción dipolar. Al ir aumentando el parámetro g el sistema tiende a estabilizarse con patrones de franjas en la dirección de anisotropía, con ordenamientos AF en el plano y FM entre planos. Para estos valores de g , el aumento en la presión tiende a disminuir el efecto magnetoeléctrico por acumulación de carga y a aumentar el debido a la interacción dipolar. Por último para valores altos de g el sistema presenta una alta tendencia hacia las configuraciones de franjas, con una baja sensibilidad de la magnetización a los cambios de presión. Los anteriores resultados revelan la posible existencia de nanoestructuras multiferroicas como las aquí simuladas para las cuales puedan obtenerse cambios significativos en la magnetización por cambios en la presión, a expensas de un delicado balance entre la interacción de intercambio y la dipolar.

Entre la diversidad de escenarios previstos por el modelo genérico para este tipo de estructuras, están presentes aquellos exhibidos por el sistema específico PZT/LSMO. Dada la alta polarización magnética alcanzada por este compuesto

y el bajo valor de la constante de interacción magnética comparada con la constante de interacción dipolar, es claro que en el modelo para estos materiales la interacción dipolar es prácticamente despreciable y por lo tanto puede omitirse su contribución en el Hamiltoniano final. Esto conduce a una simplificación importante de los tiempos de cálculo dada la complejidad inherente al cálculo de las interacciones de largo alcance, conservando la esencia del comportamiento magnético del sistema LSMO.

En primer lugar, puede decirse que el modelo propuesto para el sistema PZT/LSMO resultó ser adecuado para reproducir tanto el comportamiento de los subsistemas eléctrico y magnético actuando de manera independiente, como el comportamiento de los dos subsistemas actuando de manera dependiente mediante una interacción magnetoeléctrica mediada por transferencia de carga.

Las simulaciones arrojan curvas de polarización eléctrica, magnetización y susceptibilidad vs temperatura en concordancia con aquellas reportadas experimentalmente para estos compuestos. Igualmente logra reproducir temperaturas críticas esperadas para el rango de dopajes considerado. Por otro lado, se obtienen comportamientos histeréticos cualitativamente similares a aquellos de muestras reales. El efecto magnetoeléctrico se simuló mediante la obtención de curvas de magnetización vs temperatura y de histéresis magnetoeléctrica para distintos espesores y presiones uniaxiales.

Al igual que con el modelo genérico, las curvas para los estados de acumulación y depleción definen tres regiones junto con una temperatura de cruce T_x donde se invierte el signo de la interacción magnetoeléctrica. La magnitud de este efecto es mayor en muestras delgadas debido a la mayor proporción de sitios magnéticos que caen dentro de la longitud de apantallamiento. Dichos cambios son apreciables para deformaciones $P/Y = 0.0, 0.002$ y 0.004 en tanto que para $P/Y = 0.006, 0.008$ y 0.01 ambas curvas coinciden saturando al 100%. En este caso, es la presión sobre la capa ferroeléctrica la que inhibe la polarización de la misma y por ende inhibe a su vez el efecto magnetoeléctrico. De manera simultánea, la presión genera el corrimiento de las curvas hacia menores temperaturas críticas. Las curvas de porcentaje de cambio en la magnetización vs temperatura confirman la existencia de regiones de baja temperatura y de temperatura cercana a la crítica donde dicho cambio podría ser útil en potenciales aplicaciones de ingeniería.

Por último cabe mencionar que el comportamiento resistivo en cada uno de los casos anteriores obedece la premisa básica del doble intercambio; mayor orden magnético implica menor resistividad y viceversa. Así, el modelo predice en un correcto ajuste a los reportes experimentales, que la resistividad disminuye en la medida que aumenta el campo magnético o al aplicar un esfuerzo compresivo en dirección perpendicular a la muestra (favorece la depleción) o al aumentar el espesor de las películas (hasta el valor en bloque) o claro está al disminuir la temperatura. Por otro lado, la variación de la resistividad en función del campo eléctrico depende de la región de temperatura considerada, ya que como se ha mencionado antes, las curvas de magnetización en los estados de acumulación y depleción se cruzan a una temperatura T_x .

6. Áreas de futuro desarrollo

A continuación listo una serie de tópicos relativos a lo tratado en este trabajo que podrían servir como motivadores de futuras investigaciones:

- A bajos dopajes de la manganita LSMO la simetría cúbica se pierde y entran a actuar otras geometrías. Estas deformaciones de la celda unidad generan a su vez fases magnéticas aislantes con transición hacia una fase paramagnética aislante cuyo comportamiento es aún hoy materia de discusión. El estudio experimental y teórico de estas transiciones podría arrojar luces sobre la naturaleza magnética de estos sistemas de electrones fuertemente correlacionados.
- Aunque el modelo del doble intercambio es suficiente para dar cuenta de las características resistivas esenciales de la manganita LSMO en los niveles de dopaje considerados, no permite predecir los máximos en las curvas de resistividad vs temperatura observados a bajos dopajes. Valdría la pena explorar modelos que aporten al modelado de esta propiedad en los niveles de dopaje mencionados.
- Así mismo podrían estudiarse otras geometrías (nanodiscos, nanopuntos, nanohilos, etc) diferentes a la considerada en esta tesis y analizar su efecto sobre el comportamiento multiferroico de estas nanoestructuras.
- Si bien los reportes experimentales y las simulaciones desarrolladas en este trabajo, predicen un efecto magnetoeléctrico susceptible de ser empleado en potenciales aplicaciones científicas y de ingeniería, debería estudiarse detalladamente el efecto del tiempo sobre la dinámica del sistema. Es decir identificar la respuesta del sistema a los ciclos magnéticos y eléctricos durante largos periodos (envejecimiento). Lo anterior podría llevar a la necesidad de mejorar estas características mediante el dopaje de la manganita con otros elementos.
- Una de las consecuencias inmediatas de los comportamientos identificados en esta tesis es el aprovechamiento de los mismos en el

diseño y desarrollo de nuevos dispositivos tecnológicos; Sensores y controladores magnéticos, eléctricos, de presión entre otros.

- Un campo de gran interés para la comunidad científica es la del transporte inteligente de medicamentos en el organismo (Drug delivery). Algunas propuestas incluyen la encapsulación de fármacos en matrices de materiales magnéticos, los cuales pueden llevarse a áreas específicas del cuerpo mediante la aplicación de campos magnéticos. Sería importante un estudio teórico y experimental que permitiera identificar las variables físicas más relevantes en la optimización de esta clase de procesos

7. Trabajos Derivados de esta Tesis y otras Colaboraciones

Durante el tiempo de desarrollo de este trabajo se obtuvieron los siguientes productos de investigación directamente relacionados con la propuesta de tesis:

Artículos publicados:

1. Monte Carlo Simulation of the magnetoelectric effect by charge accumulation in multiferroic bilayers. Revista Physica B (Elsevier). Publindex (A1), (2014).
2. Monte Carlo Simulation of Ferroelectric Behavior in PZT films by using a stress dependent DIFFOUR Hamiltonian. Revista Ingeniería y Ciencia ACOFI. Publindex (A2), (2014).
3. Hysteresis Loop Behavior of Ferroelectric Thin Films: A Monte Carlo Simulation. Revista: Chinese Physics B. Publindex (A1), (2015).
4. Magnetic Atomistic Modelling and Simulation of Nanocrystalline Thin Films. Journal of Superlattices and Microstructures. Publindex (A1), (2017).

Ponencias en eventos internacionales:

5. Monte Carlo simulation of hysteresis loops behavior in bismuth titanate thin films (presentación oral). Evento: “XXII International Materials Research Congress, Advances in Computational Materials Sciences Symposium”, Cancún, México (2013).
6. Simulation of ferroelectric properties in PZT films by using a stress dependent DIFFOUR Hamiltonian (Poster). Evento: “XXII International Materials Research Congress, Advances in Computational Materials Sciences Symposium”, Cancún, México (2013).

Adicionalmente, durante el periodo de realización de este programa de doctorado se llevaron a cabo varias colaboraciones con diferentes grupos de investigación de las cuales se derivaron los siguientes productos

Artículos publicados:

7. Some exact solutions for a unidimensional Fokker-Planck equation by using Lie symmetries. *Revista de Matemática: Teoría y Aplicaciones*, CIMPA-UCR, vol 21 No 1. Publindex (A1), (2015).
8. Depósito de películas de $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 4H_2O$ por el método SILAR y su estudio por DRX, SEM Y μ -RAMAN. *Ingeniería y Ciencia-EAFIT*, v.8 fasc.15. Publindex (A2), (2012).
9. Some exact Solutions for a Klein Gordon Equation”. *Ingeniería y Ciencia*, Universidad Eafit. Publindex (A2), (2012).
10. Los sistemas cognitivos artificiales en la enseñanza de la matemática. *Revista Educación y Educadores*, v.15 fasc 2 . Publindex (A2), (2012).
11. Una Metodología para la Enseñanza de Ecuaciones Diferenciales Ordinarias Mediante la Teoría de los Grupos de LIE en Cursos de Ingeniería”. *Revista Entre Ciencia e Ingeniería*, v6. No. 11. Publindex (B), (2011).

Ponencias en eventos internacionales:

12. Ponencia internacional: “Influence of substrate in structural, morphological and optical properties of ZnO films grown by SILAR method”. International materials research congress, Cancún, Mexico, agosto de 2012.

8. Bibliografía

- [1] N. Knobel, «Superparamagnetismo e Magnetoresistência Gigante.,» *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 22, n° 3, pp. 387-395, 2000.
- [2] M. Knobel, L. M. Socolovsky y J. M. Vargas, «Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas nanocristalinos: Conceptos básicos y aplicaciones a sistemas reales,» *Revista Mexicana de Física*, vol. 50, pp. 8-28, Junio 2004.
- [3] S. Mørup y E. Tronc, «Superparamagnetic relaxation of weakly interacting particles,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 72, p. 3278, 1994.
- [4] J. Garcia-Otero y A. Garcia-Bastida, *J. Magn.Mater*, vol. 189, p. 377, 1988.
- [5] C. L. Chien, "Granular magnetic solids (invited)," *Appl. Phys.*, vol. 69, pp. 52-67, 1991.
- [6] E. Restrepo, «Simulación Montecarlo de propiedades magnéticas y de transporte en superredes del tipo (FM/AFM)n.,» *Tesis de doctorado*, pp. 2-37, 2010.
- [7] W. Cheikh-Rouhou Koubaa, M. Koubaa, A. Cheikh-Rouhou, W. Boujelben y A. Haghiri-Gosnet, «A-site deficiency effects on the structure, magnetic and transport properties of Pr_{0.6-x}Sr_{0.4}MnO₃ (0 ≤ x ≤ 0.2) perovskite manganite,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 455, n° 1-2, pp. 67-72, 2008.
- [8] M. Rajasekhar, D. Akhtar y M. R. a. S. Ram, «Effect of Mn on the magnetic properties of Fe₃B/Nd₂Fe₁₄B nanocomposites,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 320, n° 9, pp. 1645-1650, Mayo 2008.
- [9] O. Y. Gorbenko, O. V. Melnikov, A. R. .. Kaul, L. Koroleva y N. Babushkina, «Preparation and properties of La_{1-x}Ag y MnO_{3+δ} thin epitaxial films,» *Thin Solid Films*, vol. 516, n° 12, pp. 3783-3790, April 2008.
- [10] H. Yang, K. Tang, L. Yao y W. Zhang, «A superstructure modulation induced by La doping of the layered manganate La_xSr_{4-x}Mn₃O₁₀,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 454, n° Issues 1-2, 24, pp. 1-4, 2008.
- [11] M. Gruyters, «Exchange bias in two-dimensional layers of interacting nanoparticles with random magnetic anisotropy: A Monte Carlo study,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 320, n° 3-4, pp. 407-412, (2008).
- [12] G. Jonker y J. Van Santen, «Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure,» *Physica*, vol. XVI, pp. 337-349, 1950.

-
- [13] E. Wollan y W. C. Koehler, «Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds [(1-x)La, xCa]MnO₃,» *Phys. Rev.*, vol. 100, pp. 545 - 563, Octubre (1955).
- [14] C. Zener, «Interaction between the d -Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure,» *Physics Review*, vol. 82, p. 403, 1951.
- [15] Schroeder, *Magnetism in Atoms, Lecture Manuscript of the 36th Spring School of the Institute of Solid State Research, Forschungszentrum, Jülich, Germany*, (2005).
- [16] P. W. ANDERSON, «Theory of magnetic exchange interactions,» *Solid State Phys*, vol. 14, n° 99, 1963.
- [17] Y. Tokura, *Colossal Magnetoresistive Oxides, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam*, (2000).
- [18] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh y L. Chen, *Science*, vol. 264, n° 413, (1994).
- [19] E. Dagotto, *Nano Phase Separation and Colossal Magnetoresistance*, New York: Springer Verlag, 2002, pp. 36-39.
- [20] G. Xiong, Li.Q., H. Ju, S. Lofland, R. Greene y T. Venkatesan, «Giant magnetoresistive memory effect in Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_z films,» *Applied Physics Letters*, vol. 67, n° 20, pp. 3031-3033, (1995).
- [21] H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio y B. Batlogg, «Lattice Effects on the Magnetoresistance in Doped LaMnO₃,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, n° 5, p. 914-917, 31 July (1995).
- [22] A. M. George, C. Mishra y C. Sivan Pillai, «Electrical resistivity of La_{0.7}A_{0.3}O₃ (A = Ca, Sr and Ba) at low temperature,» *Journal of Materials Science Letters*, vol. 16, n° 13, pp. 1173-1174, 1997.
- [23] E. Restrepo-Parra, Simulación Monte Carlo de Propiedades Magnéticas y de Transporte en Sistemas de Superredes del tipo (FM/AFM)_n. Tesis doctoral., Manizales: Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, 2010.
- [24] M. Laval, U. Luders y J. Bobo, «Exchange bias and perpendicular anisotropy study of ultrathin,» *J. Magn. Magn.Mater.*, vol. 316, n° 2, p. 147-150, September 2007.
- [25] S. Nicolodi, L. Nagamine, A. Viegas, J. Schmidt, L. Pereira, C. Deranlot y P. a. J. Geshev, «Copper spacer thickness dependence of the exchange bias in IrMn/Cu/Co ultrathin films,» *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 316, n° 2, pp. e97-e100, September (2007).
- [26] Urushibara y e. all, «Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in La_{1-x}Sr_xMnO₃,» *Phys. Rev. B*, vol. 51, p. 14103, 15 Mayo 1995.
- [27] H. Fujishiro y M. Ikebe, *Konno.Phys. Soc. Jpn.*, vol. 67, p. 1799, (1998).

-
- [28] B. Jaffe, «Cook W R and Jaffe H 1971 Piezoelectric Ceramics (London, Academic)».
- [29] Y. e. a. Miyahara, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 140, p. 428–431, (1999).
- [30] P. e. a. Lugienbuhl, *Micromech.Syst.*, vol. 6, p. 337–46, (1997).
- [31] P. e. a. Muralt, «Fabrication and characterization of PZT thin-film vibrators fo».
- [32] M. Dubois, P. Muralt, M. Dubois y P. Muralt, «PZT thin film actuated elastic fin micromotor. Ultrasonics, Ferroelectrics, Frequency Control,» *IEEE Trans*, vol. 45, p. 1169–1177, (1998).
- [33] B. e. a. Willing, «Gas spectrometry based on pyroelectric thin film arrays integrated on silicon Sensors Actuators,» vol. A66, p. 109–13, (1998).
- [34] H. e. a. Beratan, *(ISIF) International Symposium on Integrated Ferroelectrics (Monterey, CA)*, (1998).
- [35] R. e. a. Bruchhaus, *5th Infrared Sensors and Systems*, vol. vol 4 Dresden.
- [36] S. K. D. a. R. Zuleeg, *Ferroelectrics*, vol. 112, pp. 309–319, (1990).
- [37] S. K. D. a. R. Zuleeg, *Ferroelectrics*, vol. 108, pp. 1643–1652, (1990).
- [38] B. Kwak, E. P. Boyd y A. Erbil, *Appl. Phys. Lett*, vol. 53, p. 1702–4, (1988).
- [39] M. e. a. Kojima, *J. Appl. Phys*, vol. 22, p. 14–17, (1983).
- [40] S. L. e. a. Swartz, *Ferroelectrics*, vol. 93, p. 37–43, (1989).
- [41] C. J. e. a. Brierley, *Ferroelectrics*, vol. 91, p. 181–92, (1989).
- [42] M. E. a. Okada, *J. Appl. Phys*, vol. 28, p. 1030–4, (1989).
- [43] G. A. Spierings y e. al, *J. Appl. Phys*, vol. 70, p. 2290–8, (1991).
- [44] B. A Tuttle y e. al, *J. Mater. Res.*, vol. 7, p. 1876–82, (1992).
- [45] S. Otsubo, *J. Appl. Phys*, vol. 29, p. L133–6, (1990).
- [46] H. e. a. Buhay, *Appl. Phys*, vol. Lett.58, p. 1470–2, (1991).
- [47] S. Roy, B. Krupanidhi y J. P. Dougherty, *J. Appl*, (1991).
- [48] M. e. a. Fumiaki, *Transactions of the Institute of Electrical Engineers of J.*
- [49] J. M. Hu, C. W. Nan y L. Q. Chen., *Physical Review B, American Physical Society (APS)*, (2011).
- [50] H. J. A. Molegraaf, J. Hoffman, C. A. F. Vaz, S. Gariglio, D. Van der Marel, C. H. Ahn y J. M. Triscone, «Magnetoelectric Effects in Complex Oxides with Competing Ground States,» *Adv. Mater* 21, vol. 21, p. 3470–3474, 2009.
- [51] C. A. F. Vaz y C. H. . Ahn, *Ferroelectrics - Physical Effects: Chapter; Ferroelectric Field Effect Control of Magnetism in Multiferroic Heterostructures*, M. Lallart, Ed., INTECH, 2011.

-
- [52] P. M. Leufke, R. Kruk, R. A. Brand y H. Hahn, «In situ magnetometry studies of magnetoelectric LSMO/PZT heterostructures,» *Phys. Rev. B* 87, vol. 87, n° 9, 14 03 2013.
- [53] S. Spurgeon, P. Balachandran, D. Kepaptsoglou, A. Damodaran, J. Karthik, S. Nejati, L. Jones, H. Ambaye, V. Lauter, Q. Ramasse, K. Lau, L. Martin, J. Rondinell y M. Taheri, «Polarization screening-induced magnetic phase gradients at complex oxide interfaces,» *Nature Communications*, vol. 6, n° 6735, Abril 2015.
- [54] X. Li, A. Gloter y D. Preziosi, «Charge, strain and polarization profiling in Ferroelectric/Ferromagnetic epitaxial heterostructures,» de *The 16th European Microscopy Congress 2016*, Lyon, France, 2016.
- [55] K. Binder, *Thin Solid Films*, vol. 20, p. 367, (1974).
- [56] K. Binder y P. Landau, *Surf. Sci*, vol. 151, p. 409, (1985).
- [57] P. Cossio, J. Mazo-Zuluaga y J. Restrepo, «Simulación Monte Carlo de películas delgadas,» *Revista Colombiana de Física*, vol. 38, n° 4, Enero 2006.
- [58] P. Restrepo y C. y. J., *Rev Col de Física*, vol. 41, p. 1, (2009).
- [59] J. C. Riaño-Rojas, E. Restrepo-Parra, G. Orozco-Hernández, J. Restrepo y F. Jurado.
- [60] E. Restrepo-Parra, C. Bedoya-Hincapie, G. Orozco-Hernández, J. Restrepo and J. Jurado, "Monte Carlo Simulation of Magnetotransport Properties in $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (FM) and $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ (AF) Thin Films," *IEEE transaction on magnetics*, vol. 47, pp. 4686-4694, 2011.
- [61] J. Binney, N. Dowrick, A. Fisher y M. T. T. o. C. Newman, *The Theory of Critical Phenomena: An Introduction to the Renormalization Group* (Clarendon Press, Oxford, Oxford: Clarendon Press, 1992).
- [62] K. Binder and D. P. Landau, *Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*, Second Edition ed ed., Cambridge University Press, UK, 2005.
- [63] M. Hansen y K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, New York: MacGraw-Hill, (1958).
- [64] J. Hsu, B. Alten, J. Childress, A. Gavrin y C. Chien, «Structural and Magnetic Studies of Metastable Gd-Cr Alloys Over the Entire Composition Range. J.,» *J. Appl. Phys.*, vol. 70, p. 6308, (1991).
- [65] M. F. e. I. V. 2. Gonzalez Melchor, «Física estadística II,» (2010).
- [66] A. Aharony, *Introduction to theory of ferromagnetism*, Second ed., Inc., New York: Oxford University Press, (2000).
- [67] M. V. Bojorquez Avita, A. Romero y V. Moukarzel, «Estudio de transiciones en Redes con interacciones de largo alcance,» Mexico, (2006).
- [68] E. Stanley, *Introduction to phase transition phenomena*, Oxford: Oxford University Press, (1971).

-
- [69] S. Cao, P. Liu, J. Tang, H. Lu, C. Bark, S. Ryu, C. Eom, A. Gruverman y P. Dowben, «Magnetoelectric coupling at the EuO/BaTiO₃ interface,» *Applied Physics Letters*, vol. 102, p. 172402, (2013).
- [70] K. Ghosh, C. Lobb, R. Greene, S. Karabashev, D. Shulyatev, A. Arsenov y Y. Mukovskii, «Critical Phenomena in the Double-Exchange Ferromagnet,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, n° 21, p. 4740, (1998)..
- [71] L. Vasiliu-Doloc, J. Lynn, Y. Mukovskii, A. Arsenov y D. Shulyatev, «Spin dynamics of strongly doped La 1-x Sr x MnO 3,» *J. Appl. Phys.* 83, vol. 83, n° 11, p. 7342, (1998).
- [72] S. Lofland, V. Ray, P. Kim, S. Bhagat, M. Manheimer y S. Tyagi, «Magnetic phase transition in La 0.7 Sr 0.3 MnO 3 : Microwave absorption studies,» *Phys. Rev. B*, vol. 55, n° 5, p. 2749, February (1997).
- [73] S. Taran, B. Chaudhuri, S. Chatterjee, H. Yang, S. Neeleshwar y Y. Chen, «Critical exponents of the La 0.7 Sr 0.3 MnO 3 La0.7Sr0.3MnO3, La 0.7 Ca 0.3 MnO 3 La0.7Ca0.3MnO3, and Pr 0.7 Ca 0.3 MnO 3 Pr0.7Ca0.3MnO3 systems showing correlation between transport and magnetic properties,» *J. Appl. Phys.*, vol. 98, n° 10, p. 103903, (2005).
- [74] A. Schwartz, M. Scheffler y S. Anlage, «Determination of the magnetization scaling exponent for single crystal La 0.8 Sr 0.2 MnO 3 by broadband microwave surface impedance measurements,» *Phys. Rev. B*, vol. 61, n° 2, p. R870, (2000).
- [75] V. Privman, P. Hohenberg y A. Aharony, Phase Transitions and critical phenomena, Academic, New York, (1991).
- [76] D. W. Ball, Maxwell's Equations of Electrodynamics: An Explanation, Bellingham, WA : SPIE Press Monograph Vol. PM232, 2012.
- [77] R. A. Serway y R. J. Beichner, Física para ciencias e ingeniería, vol. II, Mexico: Mc Graw Hill, 2001.
- [78] J. Mejía-López, Coercividad Magnética en Sistemas Percolantes.Tesis Doctoral., Santiago de Chile: Pontificia Universidad Católica de Chile, 2000.
- [79] P. G. y K. H., «Special Issue: Magnetoelectronics,» *Physics Today*, vol. 48, n° 4, pp. 24-63, Abril 1995.
- [80] R. Allenspach y A. Bischof, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 69, p. 3385, 1992.
- [81] D. J. Webb y J. D. McKinley, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, p. 509, 1993.
- [82] A. B. MacIsaac, K. De'Bell y J. Whitehead, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, p. 616, 1998.
- [83] R. Allenspach, M. Stampanoni y A. Bischof, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 65, p. 3344, 1990.
- [84] S. O. M. Hehn y J. Boucher, *Phys. Rev.*, vol. 54, p. 3428, 1996.
- [85] O. Iglesias, «Time dependent processes in magnetic systems:Tesis doctoral,» Barcelona, 2002.
-

-
- [86] V. Franco, X. Batlle, A. Valencia, A. Labarta y K. O'Grady, *IEEE Trans. Magn.*, vol. 34, p. 912, 1998.
- [87] J. Gregg, W. Allen, K. Ounadjela, M. Viret, M. Hehn, S. Thompson y Coey, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, p. 1580, 1996.
- [88] D. Donnet, K. Krishnan y Y. J. Yajima, *Phys. D*, vol. 28, p. 1942, 1995.
- [89] R. Stamps, L. Louail, M. Gester y K. Ounadjela, *J. Appl. Phys.*, vol. 81, p. 4751, 1997.
- [90] G. Bochi, H. Hug, D. Paul, B. Stiefl, A. Moser, I. Parashikov, Güntherodt y J. O'Handley, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, p. 1839, 1995.
- [91] M. Hehn, K. Cherifi-Khodjaoui, K. Ounadjela, J. Boucher y J. Arabski, *J. Magn. Mater.*, vol. 165, p. 520, 1997.
- [92] A. Sosa, N. Almodovar, J. Portelles, J. Heiras y J. Siqueiros, «A study of the dielectric and magnetic properties of multiferroic materials using the Monte Carlo method,» *AIP Advances*, vol. 2, p. 012122, 2012.
- [93] R. Von Helmut, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz y K. Samwer, «Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ ferromagnetic films,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 71, p. 2331, 1995.
- [94] J. .. Rojas- Sanchez, "Efectos combinados de carga y espín en semiconductores," 2011.
- [95] G. M. DaCosta, E. DeGrave, P. Bakker y R. Vandenberghe, *Clays and Clay Min.*, vol. 43, p. 656, 1995.
- [96] Tokura, «Critical features of colossal magnetoresistive manganites,» *Rep. Prog. Phys.*, vol. 69, p. 797–851, 2006.
- [97] M. Granada, Transporte Polarizado en espín en nanoestructuras magnéticas a base de manganitas. Tesis doctoral, INstituto Balseiro. Universidad Nacional de Cuyo. Comisión Nacional de Energía Atómica, 2007.
- [98] M. Granada, J. Sánchez, L. Steven y G. Leyva, «Magnetic study of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3/\text{LaNiO}_3$ multilayers,» *Phys. B.*, vol. 384, p. 68, 2006.
- [99] J. Crangle, Edward Arnold-Hodder y Stoughton, 1991.
- [100] R. O-Handley, *Modern Magnetic Materials Principles and Applications*, John Wiley and Sons, 2000.
- [101] M. Arjona, «CSIC Instituto de ciencia de materiales Barcelona , trabajo de».
- [102] J. A. Jativa., «Estudio de transporte eléctrico y magnético de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ dopada con Al_2O_3 . Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia,» (2008).
- [103] G. J. & V. Santen, *Physica*, vol. 16, p. 337, 1950.
- [104] D. Landau y K. Binder, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 104, p. 107 841, (1992-c).

-
- [105] L. Marín, M. E. Gómez, J. Ramírez y A. Hoffma, *Revista Colombiana de Física*, vol. 40, n° 1, 2008.
- [106] P. W. Anderson y H. Hasegawa, «Considerations on Double Exchange,» *Physical Review*, vol. 100, n° 2, p. 675, 1955.
- [107] N. Furukawa, Y. Moritomo, K. Hirota y Y. Endoh, «Scaling relations in charge and spin excitations for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$,» *Cond-mat.str-el*, 18 Noviembre 2013.
- [108] e. a. Urushibara, «Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$,» *Phys. Rev. B*, vol. 51, p. 14103, 15 Mayo 1995.
- [109] P. Prieto, *Rev. de la academia Colombia de ciencia XXIX*, vol. 112, (2005).
- [110] N. Vandewalle y M. Ausloos, *Phys. Rev.*, vol. 59, pp. 11909-11913, (1999).
- [111] S. Pietambaram, D. Kumar, R. Singh y C. B. Lee, *Phys. Rev. B*, (1998).
- [112] M. Ziese y C. Srinithiwarawong, *Phys. Rev.*, vol. B 58, p. 8182, (1998).
- [113] V. K. .. Vlasko-Vlasov, Y. .. K. Lin, D. J. Miller, U. Welp y G. W. Crabtree.
- [114] L. Wang, H. Yang y E. Horng, *Phys. Rev.*, vol. B64, p. 224, 2001.
- [115] P. C. y. J. Restrepo, *ev Col de Física*, vol. 41, n° 1, (2009).
- [116] L. Marin, J. Ramirez, M. Gomez, A. Hoffmann, C. Quinayas y G. Bolaños, *Rev Col de física*, vol. 39, n° 1, pp. 51-54, (2007).
- [117] A. Finn, *Física. Addison-Wesley*, (1995).
- [118] P. E. Tippens., « Física Conceptos y Aplicaciones.,» *Mc Graw Hill* , (2007).
- [119] Anonimo, «Como aparece en:<http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/22100/Capitulo2.pdf>,» 2012.
- [120] B. de OliveiraN̄ ahime, «*Síntese e caracterizac, aõ estrutural de filmes finos $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$* ,» *Master's thesis, Universida de Estadual Paulista* , (2007).
- [121] «Tecnum Universidad de Navarra, Curso en línea de Estado Sólido.,» [En línea]. Available: http://www.tecnun.es/asignaturas/PFM_Mat/Prog.
- [122] P. Muralt, *Micromech. Microeng*, vol. 18, pp. 136-146, (2000).
- [123] D. Khomskii, «Classifying multiferroics: Mechanisms and effects,» *Physics*, vol. 2, n° 20, 9 Marzo 2009.
- [124] P. Zubko, S. Gariglio, M. Gabay, P. Ghosez y J. Triscone, «Interface physics in complex oxides heterostructures,» *Annu. Rev. Condens.Matter Phys.*, vol. 2, pp. 141-165, 2011.
- [125] E. Restrepo-Parra, J. Londoño-Navarro y O. Arbeláez, «Simulation of Magnetotransport Properties of Ferromagnetic/Antiferromagnetic Multilayers of Manganites,» *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 28, n° 1, p. 151-156, 2015.
-

- [126] J. A. e. a. Hajo, «Magnetoelectric effects in complex oxides with competing ground».
- [127] M. Fiebig, *J Phys, D: Appl, Phys.*, vol. 38, n° R123, 2005.
- [128] W. Erenstein, N. D. Mathur y J. .. F. Scott, *Nature*, vol. 442, p. 759, (2006).
- [129] G. Srinivasan, C. P. DeVreugd, R. Hayes, M. I. Bichurin, V. M. Petrov, M. Fiebig, V. V. Eremenko y I. E. Chupis, *Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals-Magnetoelectric Effects in Ferromagnetic and Piezoelectric Multilayer Composites*, Springer Netherlands, 2004, pp. 35-55.
- [130] C. C. H. Ahn, J.-M. Triscone y J. Mannhart, *Nature* 2003, 424, 1015., pp. 424,1015, 2003.
- [131] C. Ahn, A. Bhattacharya, M. Di Ventura, J. Eckstein, C. Frisbie, M. Gershenson, A. Goldman, I. Inoue, J. Mannhart, A. Millis, A. Morpurgo, D. Natelson y J.-M. Triscone, *Rev. Mod. Phys.* 2006, 78, 1185., vol. 78, p. 1185, 2006.
- [132] T. T. Venkatesan, D. Kundaliya, T. Wu y S. Ogale, *Phil. Mag. Lett.* 2007, 87,279., vol. 87, p. 279, 2007.
- [133] H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno y K. Ohtani, *Nature* 2000, 408, 944., vol. 408, p. 944, 2000.
- [134] Z. Fang y K. Terakura, *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 70, p. 3356, 2001.
- [135] H. Zenia, G. Gehring y W. Temmerman, *New J. Phys.*, vol. 9, pp. 105-111, 2007.
- [136] C. A. Vaz, Y. Segal, J. Hoffman, R. D. Grober, F. J. Walker y C. H. Ahn, «Temperature dependence of the magnetoelectric effect in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3/\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ multiferroic heterostructures,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, p. 042506, 2010.
- [137] N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller y E. Teller, *J. Chem. Phys.* , vol. 21, p. 1087, 1953.
- [138] E. Ising, «Contribution to the theory of ferromagnetism;Tesis doctoral,» Hamburgo, 1924.
- [139] L. Onsager, *Phys. Rev.*, vol. 65, pp. 117-149, 1944.
- [140] M. Malfait, I. Gordon, V. V. Moshchalkov y Y. Bruynseraede.
- [141] D. A. Zambrano-Mora, «Simulación numérica de modelos de espín clásico y cuántico:Tesis doctoral,» 2011.
- [142] J. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Michigan: Clarendon Press, 1932.
- [143] D. P. Landau y K. Binder, *J. Magn. Magn. Mater*, vol. 841, pp. 104-107, 1992.

-
- [144] J. Klein, J. B. Philipp, G. Carbone y A. Vigliante, «Transport anisotropy in biaxially strained $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ thin films,» *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 052414, 13 August 2002.
- [145] C. Feng, Q. Liu, H. Wang, F. Zhang y W. Wenbin, «Polarization switching and fatigue in $\text{Pb}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ films sandwiched by oxide electrodes with different carrier types,» *Applied Physics Letters* 90, vol. 90, p. 192907, 2007.
- [146] M. Fisher y M. Barber, «Scaling Theory for Finite-Size Effects in the Critical Region,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 28, p. 1516, 5 Junio 1972.
- [147] B. Xiao, «Growth, characterization and applications of multifunctional ferroelectric thin films; Tesis doctoral,» Richmond, 2009.
- [148] T. Janssen y J. Tjon, *Phys.Rev.B:Condens.Matte*, vol. 24, p. 2245, 1981.
- [149] Y. Laosiritaworn, S. Ananta, Y. Poulter y R. Yimnirun, *Ceram.Int.*, vol. 35, p. 181, 2009.
- [150] A. Kaminski, V. Galitski y S. Das Sarma, «Ferromagnetic and random spin ordering in dilute magnetic semiconductors,» *Physical review B*, vol. 70, p. 115216, 2004.
- [151] E. Y. Vedmedenko, *Competing Interactions and Patterns in nanoworld*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- [152] D. Botcher y J. Henk, «Magnetic properties of strained $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$,» *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 25, n° 13, p. 136005, 2013.
- [153] F. Yang, N. Kemik, M. D. Biegalski, H. M. Christen, E. Arenholz y Y. Takamura, «Strain engineering to control the magnetic and magnetotransport properties of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin films,» vol. 97, n° 9, 2010.
- [154] C. Santamaria y H. Diep, «Dipolar interactions in magnetic thin films: perpendicular to in-plane ordering transition,» *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 212, pp. 23-28, 2000.
- [155] V. Privman y M. Fisher, *J. Stati. Phys*, vol. 33, p. 385, 2005.
- [156] N. Vandewalle, M. Ausloos y R. Cloots, «Kronig-penneyising picture of colossal magnetoresistance,» *Phys. Rev. B*, vol. 59, n° 18, pp. 11 909-11 913, 1999.
- [157] S. Chen, W. Chang, S. Liu, J. Juang, J.-Y. Lin, T. T. Uen y Y. Gou, «Magnetoresistance of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin film biepitaxial step junctions,» *Physica B: Condensed Matter*, vol. 336, n° 3-4, p. 267-274, 2003.
- [158] J. Moussa, L. Ram-Mohan, J. Sullivan, T. Zhou, D. Hines y S. A. Solin, «Finite-element modeling of extraordinary magnetoresistance in thin film semiconductors with metallic inclusions,» *Physical Review B*, vol. 64, n° 18, p. 184 410-184 418, 2001..
- [159] H. Lee y H. Stanley, *Phys. Rev. B*, vol. 4, p. 1613, 1971.

-
- [160] A. Ferrenberg y D. Landau, *Phys. Rev. B*, *44*, vol. 44, p. 5081, 1991.
- [161] E. Almahmoud, I. Kornev y L. Bellaiche, «Dependence of Curie temperature on the thickness of an ultrathin ferroelectric film,» *Physical review B*, vol. 81, p. 064105, 12 Feberero 2010.
- [162] Peláiz-Barranco, A., F. Calderón-Piñar, O. García-Zaldívar y Y. González-Abreu, Materials Science, Advances in Ferroelectrics, chapter 5, Relaxor Behaviour in Ferroelectric Ceramics, Havana, Cuba, 2012.
- [163] J. Hong y D. Fang, «Systematic study of the ferroelectric properties of Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃ nanowires,» *Journal of Applied Physics*, vol. 104, n° 6, (2008).
- [164] H. D. F. Jiawang, «Systematic study of the ferroelectric properties of Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5}O₃) nanowires,» *J. Appl. Phys.*, vol. 104, p. 064118, (2008).
- [165] R. Yimnirun, Y. Laosiritaworn y S. Wongsanmai, «Effect of uniaxial compressive pre-stress on ferroelectric properties of soft PZT ceramics,» *J. Physics D*, vol. 39, pp. 759-764, (2006).
- [166] M. V. Strikha, «Studies of the influence of uniaxial pressure on the electric behaviour of Li_{0.015}Na_{0.985}NbO₃ ceramics,» *J. Physical Opt.*, vol. 13, pp. S27-S33, (2012).
- [167] M. Nguyen, Dekkers, E. Houwman, R. Steenwelle, X. Wan, A. Roelofs, T. Schmitz-Kempen y G. Rijnders, «Misfit strain dependence of ferroelectric and piezoelectric properties of clamped (001) epitaxial Pb(Zr_{0.52},Ti_{0.48})O₃ thin films,» *Appl. Phys Lett.*, vol. 99, pp. 252904-252907, (2011).
- [168] J. Suchanicz, K.-N. N.-T.H., K. K., I. Jankowska-Sumara, D. Sitko, D. Goc-Jaglo y A. G. Balogh, «Influence of combined external stress and electric field on electric properties of 0.5% Fe-doped lead zirconate titanate ceramics,» *J. Appl. Phys.Lett.*, vol. 106, pp. 094109-094112, (2009).
- [169] D. Zhou, M. Kamlah y D. Munz, «Effects of uniaxial prestress on the ferroelectric hysteretic response of soft PZT,» *Journal of the European Ceramic Society > 2005 > 25 > 4 > 425-432*, vol. 25, n° 4, pp. 425-432, 2005.
- [170] G. Yang, S.-F. Liu, W. Ren y B. Mukherjee, «Effect of Uniaxial Stress on the Piezoelectric, Dielectric and Mechanical Properties of Lead Zirconate Titanate Piezoceramics, Presented at the Third Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF3).,» 2000.
- [171] Q. Zhang, J. Zhao, K. Uchino y J. Zheng, «Change of the Weak-field Properties of Pb(ZrTi)O₃ Piezoceramics with Compressive Uniaxial Stresses and Its Links to the Effect of Dopants on the Stability of the Polarizations in the Materials,» *J. Mater. Res.*, vol. 12, pp. 226-234, 1997.
- [172] S. Chamunglap, S. Ananta y R. Yimnirun, «Effects of Uniaxial Stress on Dielectric Properties of PZT, BT and 0.55PZT-0.45BT Ceramics,» *NU Science Journal*, vol. 1, n° 2, pp. 16-21, 2004.

-
- [173] G. Dhar Dwivedi, M. Kumar, P. Shahi, A. Barman, S. Chatterjee y A. Ghosh, «Low temperature magnetic and transport properties of LSMO–PZT nanocomposites,» *RSC Advances*, vol. 5, p. 30748–30757, March 2015.
- [174] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao y S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, p. 3336, 1995.
- [175] A. Kumar, D. Barrionuevo Diestra, N. Ortega, R. Katiyar, Shukla, A.K., S. Shannigrahi y J. Scott, «Ferroelectric Capped Magnetization in Multiferroic PZT/LSMO Tunnel Junctions,» *Applied Physics Letters*, vol. 106, n° 13, Marzo 2015.
- [176] P. Politi, *Comments Cond. Matt. Phys.*, vol. 18, p. 191, 1998.
- [177] P. Politi y M. E. P. J. B. 2. 4. (Pini, *Eur. Phys. J. B.*, vol. 2, p. 475, 1998.
- [178] R. Czech y J. Villain, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 1, p. 619, 1989.
- [179] G. M. E. Gouvêa, A. Bishop y F. Mertens, *Phys. Rev. B* 39, vol. 39, p. 11840, 1988.
- [180] M. Gouvêa, G. Wysin y A. Pires, *Phys. Rev. B* 55, vol. 55, p. 14144, 1997.
- [181] A. Kotani, H. Nakajima, K. Harada y Y. Ishii, «Formation of Magnetic Textures in the Ferromagnetic Phase of $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$,» *Microsc. Microanal.*, vol. 22, n° Suppl 3, pp. 1682-1683, 2016.
- [182] P. Perna, E. Rodrigo, F. J. Jiménez, N. Teran y L. Mikuszeit, «Tailoring magnetic anisotropy in epitaxial half metallic $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$,» *Journal of Applied Physics*, vol. 110, p. 013919, 2011.
- [183] S. e. a. Cheng, «Structure and properties of epitaxial perovskite $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ heterostructures,» *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, vol. 111, p. 07D718, 7 Octubre 2012.
- [184] L. Peña-Guédez, «Sistemas nanoestructurados y propiedades de transporte en capas delgadas de manganita,» 2016.
- [185] E. Vlahov, K. Dorr, K.-H. Müller, K. Nenkov, A. Handstein, T. Walter, R. Chakalov, R. Chakalova, T. Donchev and A. Spasov, "Temperature dependence of low-field magnetoresistance in perovskite manganites thin films," *Vacuum*, vol. 58, no. 2, pp. 404-407, 2000.
- [186] Z. Ranjith, R. Xie, B. T. You, L. Wong, L. M. Wang, S. J. Wang, J. L. Prellier, W. Zhao and Y. G. Wu, "Enhanced low field magnetoresistance in nanocrystalline $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ synthesized on MgO nanowires," *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 22, 2010.
- [187] Y. Tokura, Y. Tomioka, A. Asamitsu and H. Kuwahara, *Physics of Manganites: Metal-Insulator Phenomena Relevant to Charge/Orbital Ordering in Perovskite Manganites*, Springer US, 2002, pp. 155-175.
- [188] Y. Huang, C. Yan, Z. Wang, Z. Xu, T. Zhu and C. Liao, "Enhanced magnetoresistance in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanoscaled granular composites," *Science in China (series B):Chemistry*, vol. 43, no. 6, pp. 561-566, 2000.

- [189] J. Agudelo-Giraldo, E. Restrepo-Parra and J. Restrepo, "Correlation between vacancies and magnetoresistance changes in FM," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 391, pp. 129-135, 2015.
- [190] I.-B. Shim, S.-Y. Bae, Y.-J. Oh and S.-Y. Choi, "Magnetic inhomogeneity in colossal magnetoresistive $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}$ perovskite ceramics," *Solid State Ionics*, vol. 108, pp. 241-247, 1998.
- [191] S. Majumdar, H. Huhtinen, H. Majumdar and P. Patur, "Stress and defect induced enhanced low field magnetoresistance and dielectric constant in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 512, no. 1, pp. 332-339, 2012.
- [192] D. Rubia, S. Duhaldea, M. Terzzolia y C. Villafuerte, *Surf.Sci.*, vol. 536, pp. 197-198, (2002).
- [193] A. G. Boni, I. Pintilie, L. Pintilie, D. Preziosi y H. a. Deniz, «Electronic transport in (La,Sr)MnO₃-ferroelectric-(La,Sr)MnO₃ epitaxial structures,» *J. Appl. Phys.* 113, 224103 (2013); doi: 10.1063/1.4808335, vol. 113, p. 224103, Marzo 2013.
- [194] R. Xu, S. Liu, I. Grinberg, J. Karthik, D. A.R., A. Rappe y L. Martin, «Ferroelectric polarization reversal via successive ferroelastic transitions.,» *Nat Mater*, vol. 14, n° 1, pp. 79-86, Jan 2015 .
- [195] A. Schwartz, M. Scheffler y S. Anlage, «Determination of the magnetization scaling exponent for singlecrystal $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ by broadband microwave surface impedance measurements,» *Phys. Rev. B*, vol. 61, n° 2, p. R870(R), January (2000).
- [196] A. Urushibara, *Phys. Rev*, vol. B51, p. 14103, 1995.