

**Tesis presentada en cumplimiento a los requerimientos para optar el título de
MAGISTER EN FISICA.**

**Estudio de Propiedades Magnéticas de Bicapas de LSMO/BTO
Study of Magnetic Properties in Bilayers of LSMO/BTO**

Ricardo Augusto Villa Bustamante

Directora: PhD. Elisabeth Restrepo Parra

Co- Director: PhD. Jesús Fabián Jurado.



**Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Manizales, Colombia**

2016

“Vivir es esforzarse, dijo alguien. La casualidad y la mala suerte pueden hundirlo a uno en la desesperación. La única forma de salir del atolladero es luchando y pidiendo ayuda. No se trata de triunfar, dijo Stevenson, sino de seguir fracasando con entusiasmo. El triunfo o el fracaso son ilusiones. Lo que cuenta es esforzarse, cultivar nuestro jardín”.

Hector Abad Faciolince, El Esfuerzo y la Desesperación, Columna El Espectador.

AGRADECIMIENTOS.

En primera instancia aprovecho para agradecerle a mi familia por su compañía, vivencias y consejos en estos tiempos de serios dilemas y duras adversidades.

Agradezco a la profesora Elisabeth Restrepo Parra, sin su apoyo y compromiso este trabajo habría sido imposible.

Al profesor Jesús Fabián Jurado por sentar parte de las bases de este proyecto.

A Jhon Augusto Jativa por siempre estar dispuesto a brindarme su conocimiento y acompañamiento, por su paciencia y confianza en mí.

A Rogelio Ospina, sin su paciencia, acompañamiento y palabras de confianza no habría sido posible traer de Brasil resultados que ameritaran un debate serio en la tesis.

Al profesor Alexandre Mello por brindarme la oportunidad de visitar en un ambiente donde se desarrolla ciencia de vanguardia. En la estancia en el Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas pude gozar de la calidez humana de él y su grupo.

A Luis Ángel Morales Victoria por ser un invaluable amigo y un gran colega, pese a la distancia fue un gran soporte y sus consejos me ayudaron aguantar las serias dificultades y superar las duras adversidades.

A mis amigos: Daniel Andrés Agudelo, Juan Camilo Orozco Cardona, Kevin Valencia Restrepo, Jeisson Aristizabal y Andrés Mauricio Restrepo. En esta instancia fueron pocas las veces que tuve la oportunidad de compartir con ustedes (excepto Godzy), pero las pocas veces que goce de su compañía, consejos, compañía y manifestaciones de confianza ayudaron a sobrellevar estos difíciles tiempos.

Al profesor Daniel Escobar por su agradable compañía, su siempre bien intencionada voluntad para ayudarme y por brindar una visión crítica de mi trabajo la cual enriqueció muchísimo mi formación como magister

Al profesor Jorge Hernán Quintero por su gran ayuda en el análisis de los espectros de XPS.

A Ricardo Londoño por su ayuda en el Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.

ABSTRACT.

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ manganites have been produced using the hydrothermal method, in order to understand the influence of the thermal treatment on the structural and magnetic properties, morphology and chemical composition of these materials. The X-ray diffraction studies indicated that samples submitted to thermal treatments crystallized with a rhombohedral symmetry. X-ray photoelectron spectroscopy showed the presence of the elements that form this manganite. Samples submitted to thermal treatment exhibited a low coercive field, due to their small grain sizes, producing a superparamagnetic effect that can influence their magnetic behavior.

Thin films of bilayers $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$ (LSMO/BTO) on Si(100) were deposited with the technique magnetron sputtering, a comparison among the thin films made with the target produced with the hydrothermal method and the target fabricated by the company AJA [181]. Thermal treatments after depositions were fundamental in the crystallization of bilayers. X-ray diffraction studies indicated that the manganite presented a hexagonal structure and BTO presented tetragonal structure (only in one case was observed orthorhombic structure). In a similar way to the powder samples, the thin films exhibited a superparamagnetic behavior; furthermore in thin films ferro-paramagnetic transitions were not abrupt, due to a large distribution in the crystallite size and the absence of oxygen in manganite.

Keywords: Manganite, hidrotrothermal method, ferroelectric, sputtering.

RESUMEN.

Manganitas de la composición $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ han sido producidas mediante el método hidrotermal, con el fin de entender el papel de los tratamientos térmicos en las propiedades estructurales, magnéticas, morfológicas y químicas. Los estudios de difracción de rayos x indicaron que las muestras sometidas a tratamientos térmicos cristalizaron con una simetría romboedra. El estudio por espectroscopía fotoelectrónica de rayos x mostró la presencia de los elementos que forman esta manganita. Las muestras sometidas a tratamientos térmicos exhibieron un bajo campo coercitivo, debido a los pequeños tamaños de grano, produciendo superparamagnetismo.

Películas delgadas de bicapas de sobre Si(100) fueron realizados mediante la técnica de pulverización catódica, se realizó una comparación entre las películas delgadas elaboradas con el blanco de manganita fabricado por el método hidrotermal y el blanco fabricado por la empresa AJA [181]. Los tratamientos térmicos posteriores a la deposición fueron claves en la cristalización de las bicapas. Los estudios de difracción de rayos x indicaron que la manganita presentó una estructura hexagonal y el BTO una estructura tetragonal (solo en un caso presentó una estructura ortorrómbica). De forma similar a las muestras en polvo, las películas delgadas exhibieron un comportamiento superparamagnético, además debido a la amplia distribución de tamaños de cristalito y a la ausencia de oxígeno en las manganitas, se observó una transición ferro-paramagnética no abrupta.

Palabras Clave: Manganita, método hidrotermal, ferroelectrico, sputtering.

1 CONTENIDO

2	INTRODUCCION.....	1
3	ANTECEDENTES	3
4	MARCO TEORICO.....	4
4.1	Ferroelectricidad y ferromagnetismo.	4
4.2	Magnetorresistencia.	5
4.2.1	Magnetorresistencia convencional.	5
4.2.2	Magnetorresistencia gigante.	5
4.2.3	Magnetorresistencia colosal.	5
4.2.4	Magnetorresistencia negativa a bajo campo.	5
4.3	Estructura Perovskita.	6
4.4	Factor de Tolerancia.....	6
4.5	Ferroelectricidad en BTO (Titanato de Bario).	7
4.6	Teoría de campo cristalino para las valencias de manganeso en manganitas.....	8
4.7	Mecanismo de doble intercambio en manganitas.....	10
4.8	Diagrama de fases de LSMO.....	12
4.9	Materiales Multiferroicos y Magnetoelectricidad.	14
4.9.1	Magnetoelectricidad mediada por deformación.	15
4.9.2	Magnetoelectricidad mediada por carga eléctrica.	16
4.10	Pulverización catódica.....	16
4.11	Método Hidrotermal.	17
4.12	Difracción de Rayos X.....	18
4.13	Método de Rietveld.....	19
4.14	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).	19
4.15	Microscopía de Fuerza Atómica (MFA).	21
4.16	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS, por sus siglas en ingles).....	22
4.17	Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM, por sus siglas en ingles).....	24
5	Descripción Experimental.	25
5.1	Producción de polvos y un blanco por el Método Hidrotermal.....	25
5.2	Producción de Películas Delgadas.	30
5.3	Técnicas de Caracterización.	31
5.3.1	Difracción de Rayos X (DRX).	31
5.3.2	Microscopía Electrónica de Barrido.	36

5.3.3	Microscopía de Fuerza Atómica.....	36
5.3.4	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X.....	36
5.3.5	Magnetometría de Muestra Vibrante.....	37
6	RESULTADOS Y DISCUSION.....	38
6.1	Análisis de la producción de polvos y un blanco por el Método Hidrotermal.....	38
6.1.1	Difracción de Rayos X.....	38
6.1.2	Análisis XPS.....	41
6.1.3	Análisis Microscopía Electrónica de Barrido.....	47
6.1.4	Propiedades Magnéticas.....	49
6.2	Análisis de las muestras en forma de películas delgadas y las bicapas crecidas Pulverización Catódica.....	52
6.2.1	Difracción de Rayos X.....	52
6.2.2	Microscopía de Fuerza Atómica.....	58
6.2.3	Análisis de Magnetometría de Muestra Vibrante.....	60
7	CONCLUSIONES.....	68
8	ANEXOS.....	71
8.1	Determinación de tasa de deposición por medio de Reflectividad de Rayos X.....	71
8.2	Datos adicionales de análisis de DRX por refinamientos Rietveld.....	72
8.3	Datos adicionales de análisis de DRX por deconvolución de picos.....	78
9	REFERENCIAS.....	78

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Características de los ciclos de histéresis.....	4
Tabla 2.	Relación de Intensidades para los posibles estados cuánticos.....	24
Tabla 3.	Denotación de muestras en polvo con respecto al tratamiento térmico producidas por el método hidrotermal.....	29
Tabla 4.	Denotación, Composición, Temperaturas in-situ y ex-situ, Tiempos de Crecimiento y Espesores de monocapas de LSMO y BTO depositadas con Pulverización Catódica.....	30
Tabla 5.	Denotación, Composición, Temperaturas, tiempos de crecimiento y espesores de las bicapas de LSMO y BTO depositadas con Pulverización Catódica.....	31
Tabla 6.	Parámetros de medida en los difractogramas producidos en el difractor Rigaku Miniflex II.....	32
Tabla 7.	Parámetros de medida en los difractogramas producidos en el difractor X'Pert Pro Panalytical para las monocapas.....	32
Tabla 8.	Parámetros de medida en los difractogramas producidos en el difractor X'Pert Pro Panalytical para las bicapas.....	33

Tabla 9. Parámetros de medida en los difractogramas producidos en el difractómetro X'Pert Pro Panalytical para la bicapa B2-50-50-660.	33
Tabla 10. Índices de Miller, posición y FWHM para las muestras S2 y S3, obtenidas aplicando procesamiento de señales.	41
Tabla 11. Parámetros de red y volumen de celda de las muestras S2 y S3.	41
Tabla 12. Energías de enlaces de los espectros XPS para las muestras S1, S2 y S3.	42
Tabla 13. Composición de lantano y estroncio en las muestras S2 y S3.	43
Tabla 14. Magnetización de Saturación y Campo Coercitivo de las muestras S2 y S3.	52
Tabla 15. Distinción de posibles fases cristalinas en películas delgadas producidas con blancos AJA de $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ y de bicapa de $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$, a temperatura de crecimiento de 700°C	54
Tabla 16. Porcentaje % amorfo en películas delgadas de $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ y con el blanco fabricado $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ en Colombia.	54
Tabla 17. Estructura, parámetros de red, % de fase y volumen de la celda unidad para las bicapas de LSMO/BTO, obtenidos por dos metodologías: Rietveld y la descomposición de los picos. Para los casos de B2-50-50-700 y B2-50-50-660 las dispersiones de BTO no fueron observadas.	58
Tabla 18. Rugosidad y tamaño de grano de muestras depositadas por pulverización catódica.	60
Tabla 19. T_C , T_B , T_S magnetización a T_B y magnetización a 10K.	65
Tabla 20. Campo coercitivo (O_e) de las bicapas analizadas.	65
Tabla 21. Magnetización Remanente (emu/cm^3) de las bicapas analizadas.	65
Tabla 22. Magnetización de saturación (emu/cm^3) de las bicapas analizadas.	66
Tabla 23. Datos hallados por el método de Rietveld para B1-50-50-800.	73
Tabla 24. Datos hallados por el método de Rietveld para B1-20-50-800.	74
Tabla 25. Datos hallados por el método de Rietveld para B2-50-50-800.	75
Tabla 26. Datos hallados por el método de Rietveld para B2-50-50-700.	76
Tabla 27. Datos hallados por el método de Rietveld para B2-50-50-660.	76
Tabla 28. Datos hallados por el método de Rietveld para B2-20-50-800.	77
Tabla 29. Códigos ICSD de referencias usadas en refinamientos Rietveld.	77
Tabla 30. Funciones usadas para descomponer los picos de los difractogramas, además se presentan los valores de R-Square.	78

INDICE DE ILUSTRACIONES.

Ilustración 1. Ciclos de histéresis. (a) Ciclo de histéresis para un material ferroeléctrico [1]. (b) Ciclo de histéresis para un material ferromagnético	4
Ilustración 2. Estructura perovskita cúbica	6
Ilustración 3. Diagrama de fases del BaTiO ₃	7
Ilustración 4. Desdoblamiento de niveles de energía de un átomo con capas d semillenas, causado por el campo cristalino generado por el octaedro de oxígeno	8
Ilustración 5. Representación esquemática de la orientación de los orbitales d con respecto a la posición de los átomos de oxígeno	9
Ilustración 6. Desdoblamiento de niveles de energía d, para las valencias Mn ⁴⁺ y Mn ³⁺	10
Ilustración 7. Probabilidad de transferencia de portadores de carga según el modelo de doble intercambio.....	11
Ilustración 8. Rotación de octaedros de oxígeno, causada por la disminución del factor de tolerancia	12
Ilustración 9. Diagrama de fase de La _{1-x} Sr _x MnO ₃	13
Ilustración 10. Relación entre materiales multiferroicos y materiales magnetoeléctricos	14
Ilustración 11. Relaciones de histéresis poco convencionales. P vs H, M vs E [44].....	15
Ilustración 12. Configuraciones de composito que presentan efecto magnetoeléctrico.	16
Ilustración 13. Potencial de Lenard-Jones y su respectiva fuerza con respecto a la distancia.	21
Ilustración 14. Proceso de fotoemisión y posterior proceso Auger	23
Ilustración 15. Esquema que describe el funcionamiento de un Magnetómetro de Muestra Vibrante	24
Ilustración 16. Proceso de síntesis de La _{1-x} Sr _x MnO ₃ por el método hidrotermal con posterior calcinación	27
Ilustración 17. Primer procedimiento alternativo de calentamiento posterior a la realización del metodo hidrotermal.....	28
Ilustración 18. Segundo procedimiento alternativo de calentamiento. posterior a la realización del metodo hidrotermal.....	29
Ilustración 19. Geometría Bragg-Brentano θ - θ	32
Ilustración 20. a). Ajuste que exhibe picos escondidos. b). Datos analizados en la anterior imagen con su respectiva segunda derivada..	35
Ilustración 21. Ajuste de un pico con una función Gaussiana, se concluye la existencia de picos escondidos..	36
Ilustración 22. Patrones de difracción de las muestras S1, S2 y S3.....	38
Ilustración 23. Patrones de difracción indexados para las muestras (a) S2 y (b) S3.	39
Ilustración 24. XPS de alta resolución de la muestra S1 para a) Oxígeno 1s, b) Manganeso 2p, c) Lantano 3d y d) Estroncio 3d.....	44
Ilustración 25. XPS de alta resolución de la muestra S2 para a) Oxígeno 1s, b) Manganeso 2p, c) Lantano 3d y d) Estroncio 3d.....	45
Ilustración 26. XPS de alta resolución de la muestra S3 para a) Oxígeno 1s, b) Manganeso 2p, c) Lantano 3d y d) Estroncio 3d.....	46
Ilustración 27. Imágenes MEB de las muestras a dos aumentos: (a) y (b) para S1, (c) y (d) para S2, (e) y (f) para S3.	48

Ilustración 28. Magnetización en función de la temperatura para la muestra S1 después de ser enfriada sin aplicar campo magnético (ZFC).....	49
Ilustración 29. Magnetización en función de la temperatura para la muestra S2 después de ser enfriada sin aplicar campo magnético (ZFC) y magnetización con respecto a la temperatura después de ser enfriada con un campo magnético aplicado de 100 Oe (FC).	50
Ilustración 30. Magnetización con respecto a la temperatura para la muestra S2 después de ser enfriada sin aplicar campo magnético (ZFC) y magnetización con respecto a la temperatura después de ser enfriada con un campo magnético aplicado de 100 Oe (FC).	50
Ilustración 31. Ciclos de histéresis a diferentes temperaturas para a) S2 y b) S3.	51
Ilustración 32. Ciclos de histéresis a menor escala para: a) S2 medidos 300 K y 200 K, b) S3 medidos 300 K, 200 K y 100 K.	51
Ilustración 33. Difractogramas de películas delgadas producidas con blancos AJA de (a) BaTiO ₃ a temperatura in-situ de 700°C, (b) La _{0.75} Sr _{0.25} MnO ₃ , a temperatura In-situ de 700°C y (c) bicapa La _{0.75} Sr _{0.25} MnO ₃ /BaTiO ₃ , a temperatura In-situ de 700°C.....	52
Ilustración 34. Difractogramas de bicapas de (a) La _{0.75} Sr _{0.25} MnO ₃ (50nm)/BaTiO ₃ (50nm), (B1-50-50-800), (b) La _{0.75} Sr _{0.25} MnO ₃ (20nm)/ BaTiO ₃ (50nm), a 800 °C (B1-20-50-800), (c)La _{0.67} Sr _{0.33} MnO ₃ (50nm)/ BaTiO ₃ (50nm), a 800 °C (B2-50-50-800), (d) La _{0.67} Sr _{0.33} MnO ₃ (20nm)/ BaTiO ₃ (50nm), a 800 °C (B2-20-50-800), (e)La _{0.67} Sr _{0.33} MnO ₃ (50nm)/ BaTiO ₃ (50nm) a 700 °C (B2-50-50-700), (f) La _{0.67} Sr _{0.33} MnO ₃ (20nm)/ BaTiO ₃ (50nm), a 700 °C (B2-20-50-700), (g) La _{0.67} Sr _{0.33} MnO ₃ (50nm)/ BaTiO ₃ (50nm), a 660 °C (B2-50-50-660), (h)La _{0.67} Sr _{0.33} MnO ₃ (20nm)/ BaTiO ₃ (50nm), a 660 °C (B2-20-50-660).....	56
Ilustración 35. Micrografías MFA de (a) B1-50-50-800 (5 μm ×5 μm) (b) B1-20-50-800 (5 μm ×5 μm) (c) B2-50-50-800 (5 μm ×5 μm) (d) B2-20-50-800 (5 μm ×5 μm) (e) B2-50-50-700 (5 μm ×5 μm) (f) B2-50-50-700 (10 μm ×10 μm) (g) B2-20-50-700 (5 μm ×5 μm) (h) B2-50-50-660 (5 μm ×5 μm) (i) B2-50-50-660 (20 μm ×20 μm) (j) B2-20-50-660 (5 μm ×5 μm).	60
Ilustración 36. Curvas de magnetización en función de la temperatura para muestras de (a) B1-50-50-800, (b) B1-20-50-800, (c) B2-50-50-800, (d) B2-20-50-800.....	64
Ilustración 37. Curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado de las muestras (a) B1-50-50-800, (b) B1-20-50-800, (c) B2-50-50-800, (d) B2-20-50-800.	67
Ilustración 38. Curvas XRR para películas delgadas con a) blancos de Aja de composición La _{0.75} Sr _{0.25} MnO ₃ , b) blanco fabricado en Colombia de composición La _{0.67} Sr _{0.33} MnO ₃ , c) blanco AJA de composición BaTiO ₃	71
Ilustración 39. Refinamientos Rietveld de las muestras a) B1-50-50-800 b) B1-20-50-800 c) B2-50-50-800 d) B2-20-50-800 e) B2-50-50-700 f) B2-50-50-660..	72

2 INTRODUCCION.

La observación de fenómenos asociados a la electricidad y al magnetismo debió haber causado cierta sensación de fascinación y misterio en los orígenes de la civilización. El estudio de tales fenómenos de una forma sistemática se realizó a partir del siglo XVI por parte de Cardano y Gilbert [177], mostrándose una distinción cualitativa entre los fenómenos asociados al ámbar y aquellos asociados al imán. Los sucesivos descubrimientos y conceptos conllevaron al hallazgo de Oersted -quién demostró la existencia de campos magnéticos alrededor de corrientes- y el descubrimiento de Faraday -un campo magnético variable en el tiempo induce una diferencia de potencial -, mostrándose una correlación entre campos magnéticos y eléctricos, la cual es fácil de cuantificar por medio de las ecuaciones de Maxwell. Desde un punto de vista micro, tales campos son producidos por momentos dipolares -para el caso del campo eléctrico- y por momentos magnéticos -para el caso del campo magnético-.

Dentro del campo de la materia condensada, desde los años 90 ha habido un creciente interés en la preparación, análisis y entendimiento de sistemas de electrones fuertemente correlacionados en óxidos complejos. Los óxidos complejos son una amplia variedad de materiales que poseen grados de libertad de carga, espín, orbital y red cristalina. La complejidad refleja el íntimo acople y fuerte interacción entre estos diferentes grados de libertad, los cuales han originado fenómenos colectivos como la superconductividad y la multiferroelectricidad.

A diferencia de la tecnología basada en silicio, la tecnología basada en magnetismo no ha alcanzado altos grados de miniaturización; esto se debe a que el magnetismo en bajas dimensiones en superficies e interfaces no está completamente entendido. Esto en gran medida se debe a las enormes complejidades asociadas a los fenómenos de correlación.

Existen fenómenos que han impulsado esta ola de investigaciones, uno de estos fenómenos es la superconductividad en cupratos y el otro es la magnetorresistencia colosal en manganitas (CMR, por sus siglas en inglés: *Colossal Magnetoresistance*). En cuanto a las manganitas, dependiendo de su composición, dopaje y condiciones de crecimiento (temperatura y presión), éstas exhiben un amplio rango de fases electrónicas y magnéticas, pasando desde metales ferromagnéticos hasta aislantes paramagnéticos. La coexistencia de fases ferromagnéticas y antiferromagnéticas ha permitido la aparición, en ciertos casos, de *Exchange Bias*. Las manganitas se presentan como candidatas promisorias para la construcción de cabezas lectoras de información, memorias RAM magnetorresistivas, dispositivos espintrónicos, sensores de campo magnético [1] y detectores bolométricos [2].

Debido a tal impulso de investigaciones, se ha reforzado el estudio de estados asociados al magnetismo y al transporte de carga, tales como: Ferromagnetismo, ferrimagnetismo, multiferroelectricidad, ferroelectricidad, entre otros. La ferroelectricidad, cuenta con la particularidad de que todo material ferroeléctrico también exhiba piroelectricidad y piezoelectricidad; esto refuerza el hecho de que los materiales ferroeléctricos presenten una

alta gama de potenciales aplicaciones tales como: Sensores piroeléctricos y piezoeléctricos, capacitores, superficies de onda acústica (SAW, por sus siglas en inglés: *Surface Acoustic Wave*), sistemas microelectromecánicos, memorias ferroeléctricas RAM, FeRAM, entre otras [1].

El control de la polarización o magnetización a partir de un campo magnético o eléctrico – respectivamente- es llamado acoplamiento magnetoeléctrico lineal o efecto magnetoeléctrico. El uso de tal fenómeno muestra promisorias aplicaciones tales como: Dispositivos de almacenamiento de información, sensores y transductores magnéticos, dispositivos magnetoopticoeléctricos, dispositivos de recolección y almacenamiento de energía [3] y dispositivos lógicos basados en el espín [4]. Han sido muy pocos los casos en que se presenten estas propiedades; esto es debido a que para obtener ferroelectricidad las capas de los niveles d de energía deben estar vacías y para el caso del ferromagnetismo, las capas d deben de estar parcialmente llenas. Entre estos materiales se encuentran el $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ [5], TbMnO_3 [6], BiFeO_3 [7].

Debido a los pocos casos en que el efecto magnetoeléctrico ocurre y a la baja magnitud de éste, se han ideado arreglos de materiales compuestos, los cuales consisten de un material que exhibe una naturaleza ferromagnética o antiferromagnética y otro material que presenta una naturaleza ferroeléctrica.

El estudio de la manganita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) ha recibido particular atención, debido a las ya mencionadas propiedades, entre las que se encuentran el rico diagrama de fases magnético, la coexistencia de fases ferro- y antiferromagnéticos – posibilitando la observación de fenómenos como *Exchange Bias*- y su alta temperatura crítica al compararse con otras perovskitas que contienen lantano [1].

Otro caso es el de la perovskita BaTiO_3 (BTO) que presenta un comportamiento ferroeléctrico con una alta constante dieléctrica y sin contenido de plomo, siendo útil en dispositivos electrónicos tradicionales (capacitores, transductores, sensores, etc.), amigables con el medio ambiente y la salud humana [8].

Esta tesis trata el tema de la producción de bicapas de LSMO y BTO (ferromagnéticas/ferroeléctricas) por pulverización catódica y el estudio de sus propiedades estructurales, composición química, propiedades morfológicas y magnéticas.

3 ANTECEDENTES

El descubrimiento del efecto magnetoeléctrico fue marcado por 2 eventos independientes: En 1888 Röntgen descubrió que un dieléctrico en movimiento es magnetizado al ser sometido a un campo eléctrico [9]; de forma inversa, en 1905 se descubrió que un dieléctrico en movimiento es polarizado cuando es sometido a un campo magnético [10]. En 1894, Curie indicó la posibilidad de un efecto magnetoeléctrico en cristales que no se encuentran en movimiento, bajo ciertas condiciones de simetría [11]. El término magnetoeléctrico fue introducido por Debye unos pocos años antes de los primeros intentos infructuosos por observar este efecto [12].

En 1959, Astrov fue el primero en demostrar la existencia del efecto magnetoeléctrico en un cristal en reposo; este hallazgo fue realizado con ayuda de una predicción teórica de Dzyaloshinskii [13]; su descubrimiento fue hecho con el material antiferromagnético Cr_2O_3 [14]; este descubrimiento significó un gran avance en términos investigativos, pero no en el marco tecnológico, como se demuestra con las posteriores investigaciones que revelaron la existencia de este efecto en Ti_2O_3 (1963) [15], GaFeO_3 (1964) [16], diversas boracitas (1966) [17], compuestos que contienen fosfato (1966) [18], soluciones sólidas como $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (1989) [19], etc.; ya para 1973, se había demostrado el efecto magnetoeléctrico en 80 diferentes compuestos.

La gran excitación que produjo el descubrimiento de Dzyaloshinskii, llegó a su tope con la organización de la conferencia MEIPIC-1; pese a lo anterior, después de esta conferencia fueron pocos los avances posteriores a 1973; las principales razones de este decaimiento fueron:

1. La poca magnitud con que se presentaba el efecto magnetoeléctrico.
2. Una temperatura de Curie o de Néel muy por debajo de la temperatura ambiente para la mayoría de estos materiales.
3. Limitación de las técnicas que permitieran estudiar de una forma experimental y teórica el efecto magnetoeléctrico.

Solo a partir de 1990 se observó un renovado interés en esta área (en los noventa el número de publicaciones con la palabra clave magnetoeléctrico eran de 10 por año, en el 2000 eran 27 publicaciones por año y en el 2005, 95 publicaciones por año).

Este resurgimiento también se evidenció con la realización de la conferencia MEIPIC-2 luego de 20 años de haberse realizado la primera. En esta conferencia se mostraron como factores claves de este renacimiento: La obtención de nuevos grados de libertad en el diseño de compuestos que presentaran el efecto magnetoeléctrico, como lo es la presencia de materiales compuestos magnetoeléctricos; el surgimiento de nuevas técnicas experimentales y la existencia de novedosos conceptos teóricos en el estudio del efecto magnetoeléctrico.

4 MARCO TEORICO.

4.1 FERROELECTRICIDAD Y FERROMAGNETISMO.

Los materiales ferroeléctricos y ferromagnéticos presentan la particularidad de exhibir polarización eléctrica espontánea para los primeros y magnetización espontánea para los segundos; este comportamiento se observa debajo de una temperatura llamada temperatura de Curie, T_c (es de aclarar que los valores de la temperatura de Curie magnética y la temperatura de Curie eléctrica no son siempre los mismos). Esta temperatura indica la transición de una fase ferroeléctrica a una fase paraeléctrica para el primer caso y para el segundo caso, esta temperatura indica una transición de una fase ferromagnética a una fase paramagnética. Además, los materiales ferroeléctricos/ferromagnéticos presentan ciclos de histéresis de polarización eléctrica P vs campo eléctrico E / magnetización M vs campo magnético H (figura 1), tales ciclos de histéresis se caracterizan por los siguientes parámetros descritos en la tabla 1:

Ferroelectricidad	Ferromagnetismo
Polarización Remanente, P_r : Magnitud de la polarización en el ciclo de histéresis en ausencia campo eléctrico.	Magnetización Remanente, M_r : Magnitud de la magnetización en el ciclo de histéresis en ausencia de campo magnético.
Campo Coercitivo, E_c : Magnitud de campo eléctrico en el cual la polarización eléctrica se anula.	Campo Coercitivo, H_c : Magnitud de campo magnético en el cual la magnetización se anula.
Polarización de Saturación, P_s : Máxima magnitud de polarización alcanzada en el ciclo de histéresis.	Magnetización de Saturación, M_s : Máxima magnitud de magnetización alcanzada en el ciclo de histéresis.

Tabla 1. Características de los ciclos de histéresis.

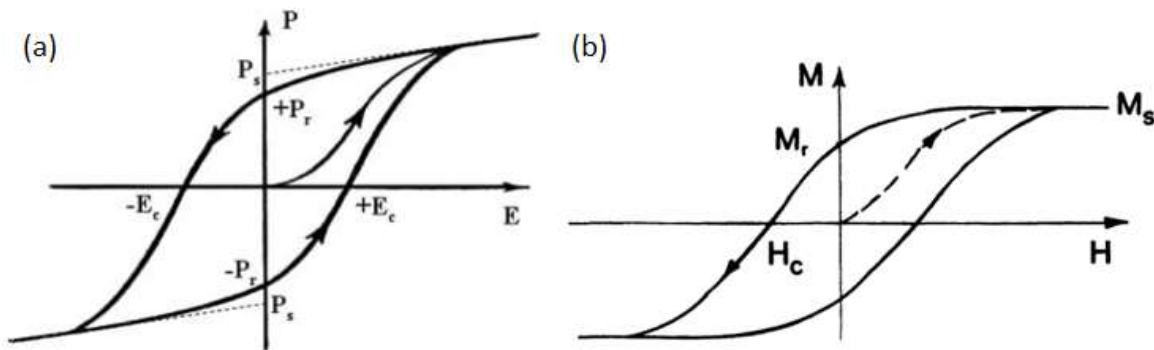


Ilustración 1. Ciclos de histéresis. (a) Ciclo de histéresis para un material ferroeléctrico [1]. (b) Ciclo de histéresis para un material ferromagnético [20].

Es de aclarar que, desde un punto vista general, para el caso de los materiales ferroeléctricos, es posible encontrar más de una T_c ; por ejemplo, la sal de Rochelle

$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, posee 2 temperaturas de Curie, en $24\text{ }^\circ\text{C}$ y $-18\text{ }^\circ\text{C}$; por lo tanto, la fase ferroeléctrica se presenta en el rango de temperatura entre $-18\text{ }^\circ\text{C}$ y $24\text{ }^\circ\text{C}$ [1].

4.2 MAGNETORRESISTENCIA.

Existen distintos tipos de magnetorresistencia, que se diferencian entre si por los mecanismos físicos que hay detrás de estos fenómenos. La magnetorresistencia se puede clasificar en:

4.2.1 Magnetorresistencia convencional.

Es el cambio de resistencia causado por la aplicación de un campo magnético. Tal fenómeno surge debido a la variación en el recorrido libre medio de los portadores de carga en un material, describiendo trayectorias helicoidales en tales portadores.

4.2.2 Magnetorresistencia gigante.

Es un gran cambio de resistencia (unas decenas de porcentaje de cambio de magnitud) en respuesta a un campo magnético aplicado. Este efecto mecánico cuántico es observado en sistemas granulares y en multicapas de materiales no magnéticos ferromagnéticos cuyo acople de intercambio es antiferromagnético [45]. En estos sistemas existe una dependencia de la resistencia de los materiales no magnéticos con respecto a la orientación magnética de los materiales magnéticos: A campo cero, los momentos magnéticos de las capas magnéticas están acopladas antiferromagnéticamente; bajo un campo aplicado, los momentos magnéticos adyacentes se alinean de forma paralela, lo cual resulta en una disminución de la resistencia. Tal comportamiento es debido a la dispersión dependiente del espín en los portadores de carga. Este fenómeno abrió camino a la producción de memorias RAM magnetorresistivas no volátiles, las cuales usan la dirección de los momentos magnéticos para el almacenamiento de información [1].

4.2.3 Magnetorresistencia colosal.

Es un enorme cambio en la resistencia eléctrica (varios ordenes de magnitud). Este fenómeno es observado en la mayoría de los casos en manganitas, con una mayor magnitud a temperaturas cercanas a la temperatura de Curie, T_c [1].

4.2.4 Magnetorresistencia negativa a bajo campo.

A diferencia de la magnetorresistencia colosal, este es un fenómeno que se presenta a bajos campos magnéticos ($<0,5\text{T}$). Este efecto es debido al tunelamiento dependiente de la polarización de espín, el cual ocurre en los bordes de grano. Tal fenómeno se ha observado en compositos basados en manganitas y óxidos aislantes, en materiales ferromagnéticos duros y blandos, metales y en manganitas [1].

4.3 ESTRUCTURA PEROVSKITA.

Los materiales de estequiometría de la forma ABO_3 se organizan en una estructura llamada perovskita, en esta estructura el átomo A es un metal alcalinotérreo (Sr, Ba, Ca, etc.) o un metal de tierras raras (La, Gd, Pr, Nd, etc.) y el átomo B es un metal de transición (Mn, Fe, Cu, etc.). La estructura perovskita ideal es un arreglo cúbico, donde los átomos de oxígeno se ubican en los centros de las caras, los átomos A se ubican en las esquinas de los cubos y el átomo B se ubica en el centro del cubo. Es importante subrayar que los iones de oxígeno forman un octaedro alrededor del átomo de transición (ver figura 2). Con el oxígeno siempre exhibiendo la valencia 2-, el posible arreglo de valencias para conservar la neutralidad de carga podría ser: $A^{1+}B^{5+}(O^{2-})_3$, $A^{2+}B^{4+}(O^{2-})_3$, $A^{3+}B^{3+}(O^{2-})_3$, $A^{4+}B^{2+}(O^{2-})_3$, $A^{5+}B^{1+}(O^{2-})_3$; además, considerando que la mayoría de metales de transición presentan diferentes valencias para un mismo tipo de átomo, se puede considerar el hecho de que las valencias de estos compuestos pueden ser mezcladas y moduladas por elementos de distinta valencia en el sitio A, por ejemplo: $(A_1^{3+})_{1-x}(A_2^{2+})_x(B^{3+})_{1-x}(B^{4+})_x(O^{2-})_3$.

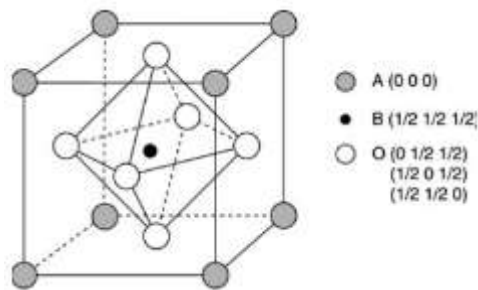


Ilustración 2. Estructura perovskita cúbica [21].

4.4 FACTOR DE TOLERANCIA.

En realidad la estructura cúbica descrita en la figura 2 es poco usual ($CaTiO_3$, $SrTiO_3$) [22] y es más común encontrarla en forma distorsionada. Para la estructura cúbica se puede decir que el parámetro de red está dado por:

$$a = \sqrt{2}(\langle r_A \rangle + r_O) = 2(r_B + r_O) \quad (1)$$

Donde $\langle r_A \rangle$ es el radio iónico promedio de los iones en el sitio A, r_B es el radio iónico del ion B y r_O es el radio iónico del oxígeno. La relación entre estas expresiones que describen el parámetro de red, se puede considerar como un parámetro que describe de forma aproximada el grado de distorsión con respecto a la red cúbica ideal:

$$t = \frac{(\langle r_A \rangle + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

Este parámetro t , es llamado el factor de tolerancia.

4.5 FERROELECTRICIDAD EN BTO (TITANATO DE BARIO).

Para ciertos óxidos, los metales de transición son los elementos responsables de las propiedades eléctricas. Para el caso de los materiales ferroeléctricos, estos contienen metales de transición con los niveles d vacíos, tales como: Ti, Ta, Zr, etc. El desplazamiento con respecto al centro de tal metal ubicado dentro del octaedro, induce una polarización eléctrica. Si este desplazamiento ocurre de una manera simultánea en la misma dirección, se producirá polarización eléctrica neta en el material. Para poder realizarse este desplazamiento, es necesaria la ausencia de electrones en la capa d . Esto es debido a que el movimiento del metal de transición cuesta una energía producida por la repulsión Coulombiana; este movimiento solo es favorable, si el costo de energía es compensado por la energía de hibridación ganada debido a la superposición más fuerte entre el orbital p del O y el orbital d del metal de transición. Se puede demostrar que la ganancia en la energía de hibridación es máxima para niveles d vacíos [23, 24, 25, 26].

BaTiO₃ (abreviado como BTO), posee una estructura perovskita distorsionada tetragonalmente, siendo ésta una estructura no-centrosimétrica, simetría necesaria para que se presente la ferroelectricidad. Además, para exhibir este comportamiento, los átomos metálicos deben poseer radios muy distintos y el átomo más grande debe poseer una valencia más pequeña. Para el caso del BTO, el radio iónico de Ti⁴⁺ es 0,68 Å y el radio de Ba²⁺ es 1,35 Å.

Para temperaturas mayores a la 120 °C, el BTO es paraeléctrico debido a su estructura cúbica. Al disminuir la temperatura por debajo de la temperatura de Curie, se observa un cambio a un comportamiento ferroeléctrico debido a la aparición de la estructura tetragonal. Es importante resaltar que debajo de 5° C el material experimenta otra transición estructural de un sistema tetragonal a ortorrómbico y en -90 °C, la transformación será a un sistema romboedral (ver figura 3).

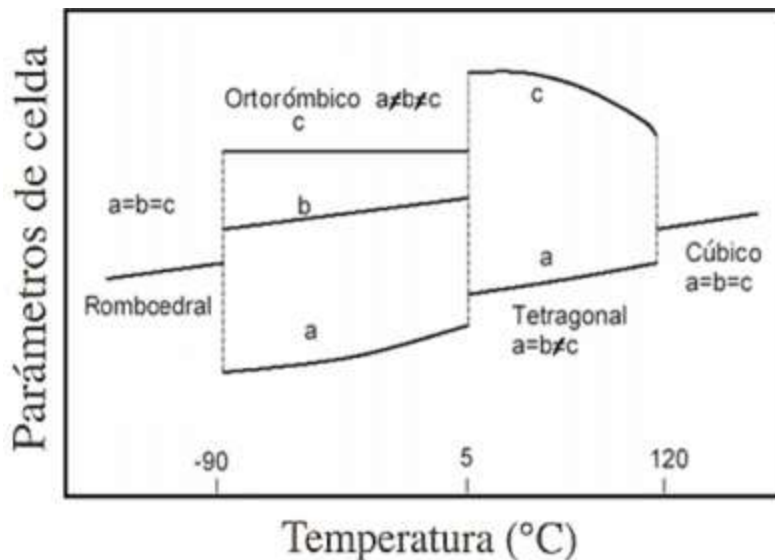


Ilustración 3. Diagrama de fases del BaTiO₃ [27, 28]

4.6 TEORÍA DE CAMPO CRISTALINO PARA LAS VALENCIAS DE MANGANESO EN MANGANITAS.

Supóngase un átomo de un elemento de transición con 4 electrones ocupando los niveles d ; es decir, con sus niveles d semiocupados (los niveles d pueden ser ocupados por 10 electrones). En el caso de encontrarse este metal completamente aislado, estos niveles exhiben degeneración, por lo tanto, todos exhiben un mismo valor de energía.

En caso de que tal átomo sea ubicado justo en el centro de un octaedro de oxígeno (como lo muestra la figura 4), los electrones d experimentan una interacción electrostática creada por los átomos de oxígeno y por lo tanto se presenta un desdoblamiento de los niveles d . Este desdoblamiento produce dos niveles de energía: Un nivel de menor energía, que es triplemente degenerado y un nivel de mayor energía, que es doblemente degenerado. El nivel de baja energía posee los orbitales d_{xy} , d_{yz} y d_{xz} ; en cuanto al nivel de más alta energía, éste alberga los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$. Debido a la nomenclatura de simetría de grupo, los niveles de baja energía son denominados t_{2g} y los de mayor energía e_g [29] (ver figura 4).

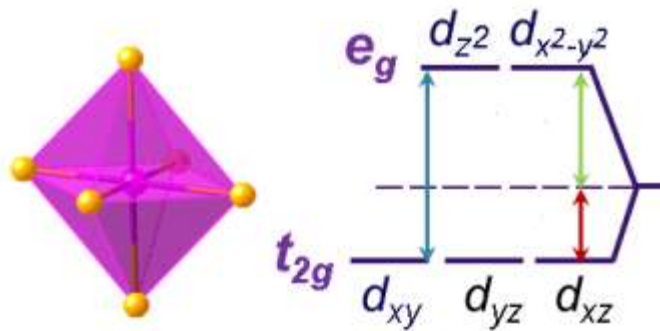
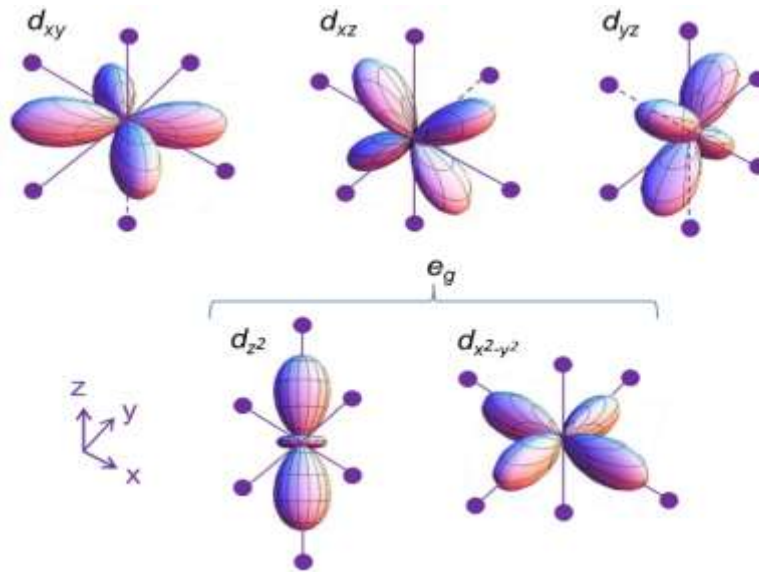


Ilustración 4. Desdoblamiento de niveles de energía de un átomo con capas d semillenas, causado por el campo cristalino generado por el octaedro de oxígeno [29].

El desdoblamiento de niveles de energía se debe a la orientación de los orbitales del metal de transición con respecto a la posición de los átomos de oxígeno. En la figura 5 se representan los oxígenos como cargas puntuales (círculos oscuros); la ubicación de los orbitales d es mostrada con respecto al origen, donde está localizado el metal de transición. Con esta representación se puede notar que los orbitales e_g apuntan directamente a los átomos de oxígeno, siendo esta zona donde la fuerza electrostática, también denominada campo cristalino, es más fuerte. Para el caso de los orbitales t_{2g} , sus orbitales apuntan en posiciones intermedias con respecto a los átomos de oxígeno. Lo anterior conduce a que para el caso de los orbitales e_g la energía sea más alta que la energía de los orbitales t_{2g} .



En el caso de que el metal de transición sea un átomo de manganeso, para la valencia Mn^{4+} , la configuración electrónica será $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$ con tres electrones de espín paralelo en los niveles t_{2g} y un espín total $S=3/2$. En cuanto a la valencia Mn^{3+} , su configuración electrónica será $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$, con tres electrones en los niveles t_{2g} y un electrón en el nivel e_g ; todos los espines serán paralelos y el metal poseerá un espín total $S=2$. Debido a que el número de electrones e_g es impar, se experimentará un mayor desdoblamiento de niveles de energía y se observará una elongación del octaedro, como se presenta en la figura; este efecto es denominado distorsión Jahn Teller (ver figura 6).

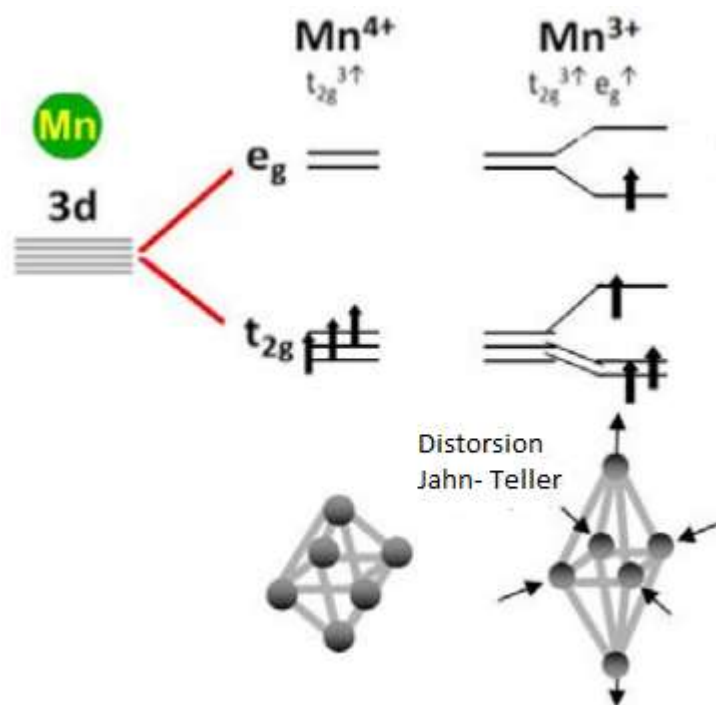


Ilustración 5. Desdoblamiento de niveles de energía d, para las valencias Mn^{4+} y Mn^{3+} . El nivel electrón en el nivel eg causa un mayor desdoblamiento debido a la distorsión Jahn-Teller [30].

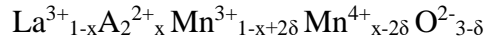
4.7 MECANISMO DE DOBLE INTERCAMBIO EN MANGANITAS.

Es también interesante el caso de óxidos en que las valencias de manganeso están mezcladas: Mn^{3+} y Mn^{4+} coexisten. Esta valencia mezclada se presenta en soluciones sólidas de dos óxidos de manganeso con las respectivas valencias: $A_1^{3+}Mn^{3+}O_3$ y $A_2^{2+}Mn^{4+}O_3$, donde se da una sustitución entre los iones A_1 por los iones A_2 , siendo la estequiometría de la solución: $(A_1^{3+})_{1-x} (A_2^{2+})_x (Mn^{3+})_{1-x} (Mn^{4+})_x (O^{2-})_3$, la cual es más usualmente mostrada como $(A_1)_{1-x} (A_2)_x MnO_3$. Este tipo de compuestos son llamados manganitas de valencia mixta y presentan estructuras de tipo perovskita.

En los 50s los estudios de Van Saken y Jonker revelaron una fuerte correlación entre la conducción eléctrica y el ferromagnetismo en ciertas manganitas. Para compuestos con estequiometría $La_{1-x}A_2xMnO_3$ ($A_2 = Ca^{2+}, Sr^{2+}$ ó Ba^{2+}), al variar x se observó una fuerte correlación entre parámetros como la temperatura magnética de Curie, la magnetización de saturación y la conductividad eléctrica. Estos estudios revelaron propiedades básicas de las manganitas las cuales fueron reafirmadas en muchos experimentos posteriores [31,32, 33,21]. Entre ellas se listan:

- La temperatura de Curie y la magnetorresistencia presentan valores óptimos para $x \sim 0,3$.
- Para las muestras observadas a $x \sim 0,3$ se exhibe una relación lineal entre la magnetorresistencia y la magnetización.

- La cantidad de elementos divalentes y la estequiometría de oxígeno, albergan una íntima relación con el contenido de valencias Mn^{3+} y Mn^{4+} . Esta relación está dada por:



- La temperatura de Curie muestra una fuerte dependencia con respecto a los ángulos de los enlaces O-Mn-O. No se observa una fuerte relación con respecto a la distancia entre átomos de Mn.

Esta intrigante correlación entre las propiedades magnéticas y de transporte de carga fue explicada en forma cualitativa por el mecanismo de doble intercambio propuesto por Zener [34, 35] y elaborada con mayor profundidad por Anderson y Hasegawa [36], De Gennes [37] y Goodenough [38]. Este mecanismo asume el acople indirecto entre las capas d de los átomos Mn^{3+} y Mn^{4+} , los cuales están separados por un átomo de oxígeno. Como se describió anteriormente, estas valencias se diferencian por la presencia de un átomo en el nivel e_g : Para el caso de la valencia Mn^{3+} , esta posee un electrón en el nivel e_g , caso contrario de la valencia Mn^{4+} que solo alberga los 3 electrones en el nivel t_{2g} , presentando un lugar vacante para un electrón en el nivel e_g . Debido a la ley de Hund, el alineamiento relativo de los espines adyacentes ubicados en los átomos de manganeso rige la dinámica de los portadores. Un electrón en el nivel e_g en el Mn^{3+} puede saltar a un átomo Mn^{4+} , a lo largo de la cadena $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$ (lo cual también corresponde al movimiento de un hueco en la dirección contraria). Sin embargo, la probabilidad de salto es más alta cuando los espines de ambos manganesos son paralelos (Figura 7). Por lo tanto, los portadores de carga circulan más fácilmente en el caso de que estos átomos de manganeso se organicen de una forma ferromagnética; mientras que en el caso de darse un arreglo paramagnético o antiferromagnético, los portadores de carga se encuentran mucho más localizados. Entonces, cualquier mecanismo que decrezca/incremente la mutua alineación de los espines, tal como un campo magnético aplicado o fluctuaciones térmicas, incrementarían/disminuirían la movilidad de portadores y se presentaría una disminución/aumento en la resistencia eléctrica.

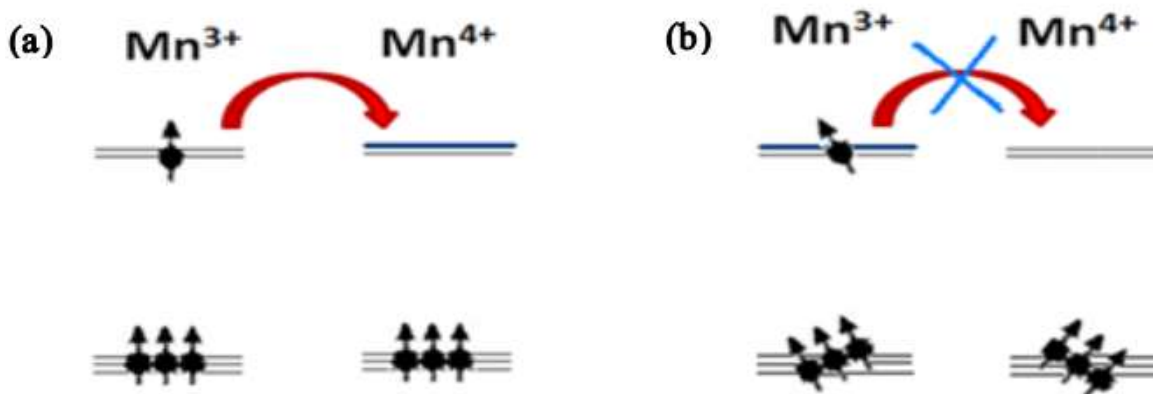


Ilustración 6. Probabilidad de transferencia de portadores de carga según el modelo de doble intercambio. (a) Para espines orientados de forma paralela la probabilidad es máxima. (b) Disminución en la probabilidad de salto causada por una diferente orientación de los de Mn^{3+} y Mn^{4+} [30].

El mecanismo de doble intercambio contrasta con el mecanismo de superintercambio, el cual es usualmente antiferromagnético y ocurre entre los átomos de manganeso de igual valencia separados por átomos de oxígeno.

4.8 DIAGRAMA DE FASES DE LSMO.

Existen diversos escenarios que muestran la dependencia de la concentración de Sr (x), y las propiedades de transporte y magnéticas; debido a la competencia entre los distintos mecanismos de intercambio y el efecto de la distorsión Jahn Teller, se presentan dos de estos escenarios:

- Si se supone una variación de $\langle r_A \rangle$ (implícitamente también es una variación de x), para $t = 1$ la estructura será cúbica, a medida que t decrece en el rango entre $0,96 < t < 1$, la estructura sufrirá un cambio de una red cúbica a una red romboedra $R3c$, debido a la rotación cooperativa de los octaedros BO_6 ; para $t < 0,96$ habrá una transformación a un orden ortorrómbico $Pbnm$ (ver figura 8). Debido a la distorsión de red, los ángulos de enlace de Mn-O-Mn (los cuales son de 180° para la estructura cúbica), decrecen al disminuir el factor de tolerancia, esto debilita la interacción de doble intercambio.

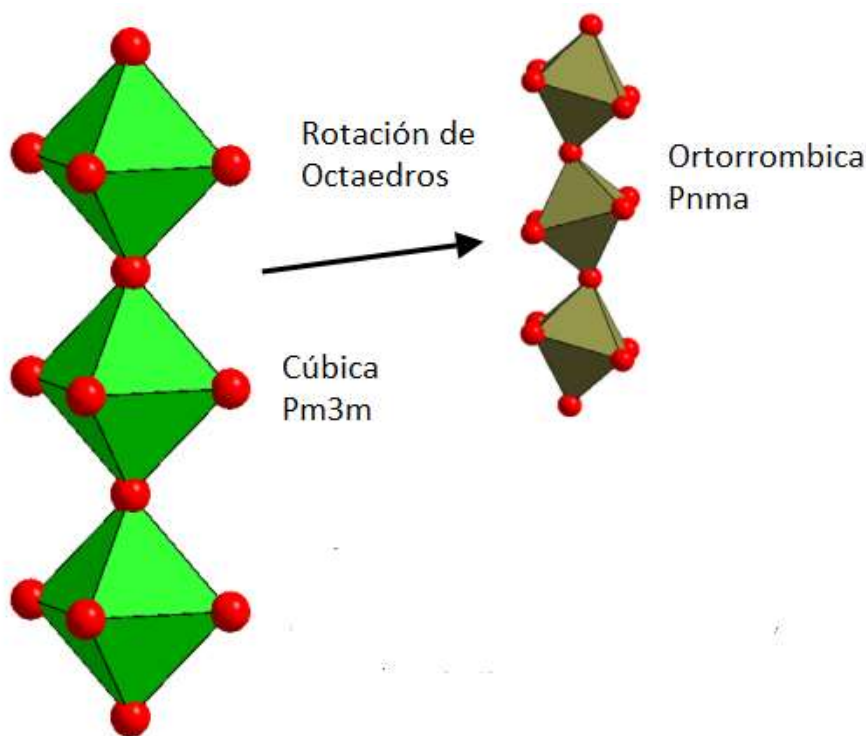


Ilustración 7. Rotación de octaedros de oxígeno, causada por la disminución del factor de tolerancia [22].

-A bajos valores de x , la valencia Mn^{3+} es más abundante; por lo tanto, la distorsión Jahn Teller y el mecanismo de superintercambio son dominantes: Presentándose órdenes antiferromagnéticos y aislantes.

La correlación entre estructura y propiedades magnéticas de transporte se observa claramente en la coincidencia de los diagramas de fase estructural y magnético. El primer diagrama de fase de LSMO fue reportado en 1950 por Jonker y Van Santen [31, 32]; sus resultados fueron muy cercanos a los obtenidos por Paraskevovopoloulos [39] y Hemberger [40] en años recientes. Estos diagramas de fases exhiben una gran riqueza de fases magnética, debido a la ya mencionada competición de mecanismos magnéticos (figura 9).

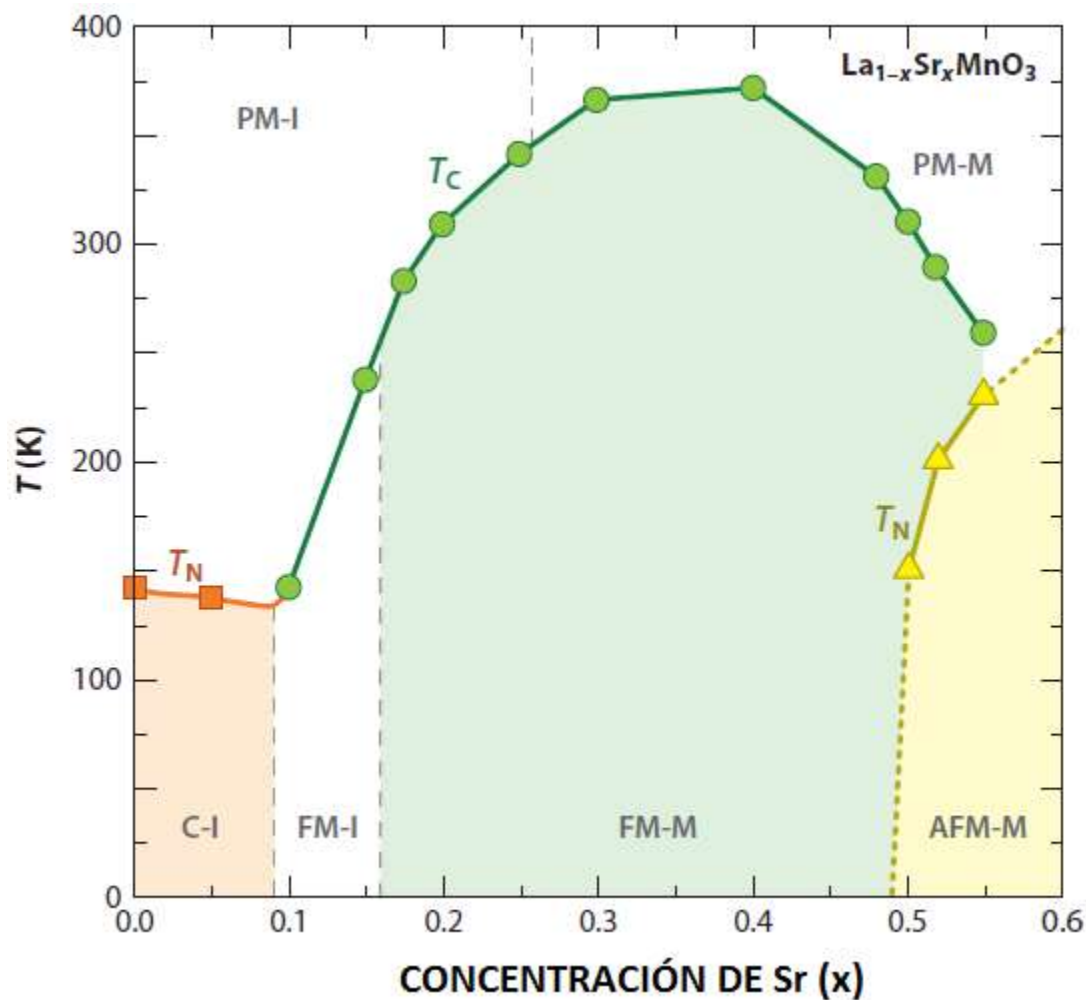


Ilustración 8. Diagrama de fase de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. Fase: Aislante paramagnético, PM-I; Metal Paramagnético, PM-M; Aislante Ferromagnético, FM-I; Metal Ferromagnético, FM-M; Metal Antiferromagnético, AFM-M; Aislante 'Spin-Canted' [40].

4.9 MATERIALES MULTIFERROICOS Y MAGNETOELECTRICIDAD.

Los términos multiferróico y magnetoeléctrico, no necesariamente se refieren al mismo tipo de material (figura 10).

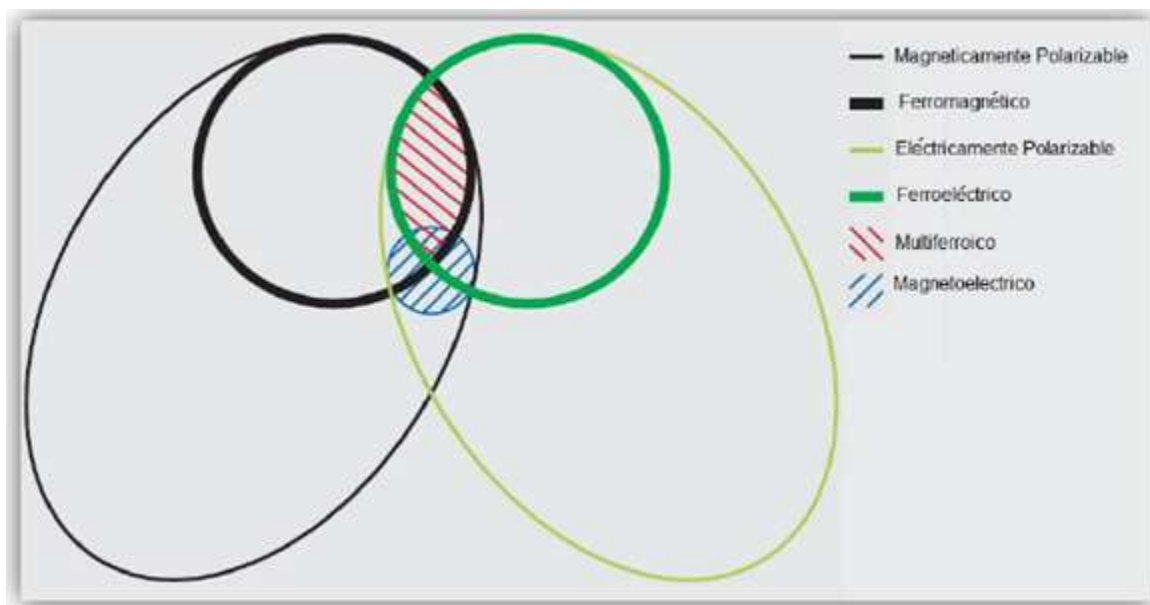


Ilustración 9. Relación entre materiales multiferróicos y materiales magnetoeléctricos [41,42]

Para el caso de la definición original, un material multiferróico es aquel que posee dos (de las tres) llamadas propiedades ‘ferroicas’: Ferroelectricidad, ferromagnetismo y ferroelasticidad (presenta histéresis de la tensión con respecto a la deformación). Sin embargo, la clasificación de un multiferróico, se ha ampliado incluyéndose los órdenes antiferroicos.

Para el caso del efecto magnetoeléctrico, este puede existir independiente de la naturaleza magnética y eléctrica del material. El efecto magnetoeléctrico (ME) es la aparición de una polarización eléctrica \vec{P} debido a la aplicación de un campo magnético \vec{H} (el efecto ME directo, designado como ME_H : $P=\alpha H$) o la aparición de una magnetización \vec{M} al aplicarse un campo eléctrico \vec{E} (el efecto ME inverso, o ME_E : $M=\alpha E$). Debido a que para los órdenes ferromagnéticos es usualmente requerido metales de transición con niveles d semillenos y que para los órdenes ferroeléctricos se requieren usualmente niveles d vacíos [43], han sido pocos los casos en que este efecto se presenta con una gran magnitud y a temperaturas cercanas a la ambiente.

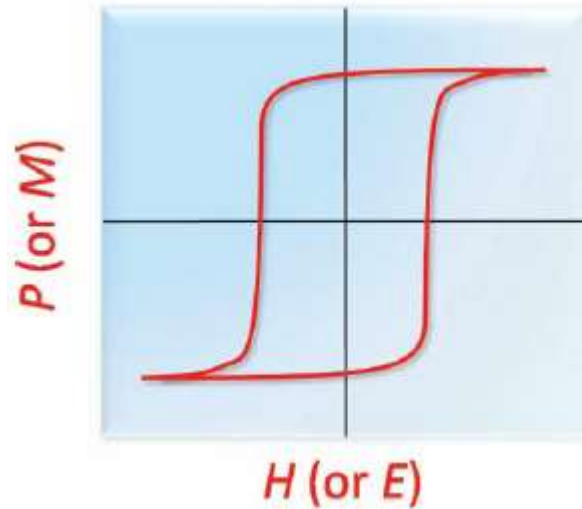


Ilustración 10. Para el caso de materiales que presentan efecto magnetoeléctrico, es posible encontrar relaciones de histéresis poco convencionales. P vs H, M vs E [44].

De forma alternativa se han ingeniado nuevas formas para producir un efecto ME con mayores magnitudes y temperaturas pertinentes a futuras aplicaciones. La idea en general es el uso de materiales compuestos o también denominados compositos . A continuación se presentan algunas opciones:

4.9.1 Magnetolectricidad mediada por deformación.

Para este caso, el efecto ME es una propiedad que resulta de la interacción entre 2 órdenes diferentes de las 2 fases en el composito. Ni la fase piezoeléctrica ni la fase magnética presentan el efecto magnetoeléctrico pero el composito de ambos exhibe un notable efecto magnetoeléctrico. El efecto magnetoeléctrico es un resultado del producto del efecto magnetostrictivo (efecto magnético/mecánico) en la fase magnética y el efecto piezoeléctrico (efecto mecánico/eléctrico) en la fase piezoeléctrica, es decir:

$$\text{Efecto } ME_H = \frac{\text{magnético}}{\text{mecánico}} \times \frac{\text{mecánico}}{\text{eléctrico}}$$

$$\text{Efecto } ME_E = \frac{\text{eléctrico}}{\text{mecánico}} \times \frac{\text{mecánico}}{\text{magnético}}$$

Por lo tanto, este es un fenómeno de acople eléctrico y magnético por medio de la interacción elástica. En otras palabras, cuando un campo eléctrico es aplicado, la fase magnética se deforma magnetostrictivamente. La deformación se distribuye a lo largo de la fase piezoeléctrica, obteniéndose polarización eléctrica.

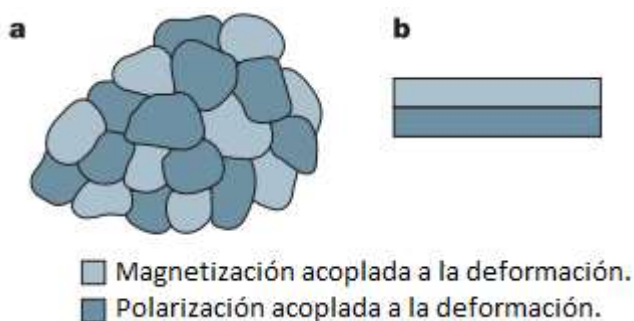


Ilustración 11. Configuraciones de composito que presentan efecto magnetoelectrico. a. Configuración granular. b. Configuración en película [41].

4.9.2 Magnetolectricidad mediada por carga eléctrica.

Como ha sido anteriormente expuesto, la sustitución de La por Sr implica la eliminación de electrones e_g en los átomos de Mn, adicionándose simultáneamente huecos al material. Esta adición conlleva a las profundas variaciones en las propiedades magnéticas y eléctricas observadas en el diagrama de fases. Esta dependencia con respecto a la naturaleza de la carga conlleva a sugerir que estas propiedades también son dependientes a campos eléctricos, con variaciones óptimas en concentraciones de Sr, x , que son cercanas a la separación de fases ferromagnéticas aislantes y metálicas [3, 46-48].

El mecanismo anteriormente mencionado explota el efecto de campo eléctrico, en el cual con una modificación de la densidad de portadores de carga induce cambios en el estado magnético. El concepto es similar al funcionamiento de un transistor de efecto de campo, donde una polarización eléctrica inducida o espontánea aplicada en la compuerta dieléctrica es apantallada por los portadores de carga del canal, conllevando a una acumulación o agotamiento de un espesor determinado por la longitud de apantallamiento de la manganita. La cantidad de portadores de carga a modular dependerá del sistema en particular. Para el caso de óxidos fuertemente correlacionados, donde la densidad de carga típica es del orden de 10^{21} cm^{-3} , este efecto de modulación de la carga se podría alcanzar con el uso de un ferroeléctrico en la compuerta; para este caso el método se denomina efecto de campo ferroeléctrico. Para el caso del ferroeléctrico BTO, la modulación de portadores de carga es mucho más grande que la que es posible alcanzar con un dieléctrico como el óxido de silicio.

4.10 PULVERIZACIÓN CATÓDICA.

La pulverización catódica es una técnica utilizada en la deposición de un material sobre una superficie, llamada sustrato. Esta técnica se basa en la creación de una descarga luminiscente RF o DC de un gas noble (usualmente argón) por medio del campo eléctrico creado se aceleran los iones de este plasma hacia el cátodo hecho del material que se desea depositar. Este cátodo es denominado blanco. El choque de estos iones sobre el blanco libera ya sea átomos, moléculas o iones, los cuales se desplazan hacia el sustrato, formándose una película delgada.

Además, usualmente se aplica un campo magnético, el cual es localizado cerca del blanco. Debido a la menor inercia de los electrones libres, estos son más fácilmente influenciados por este campo y describen trayectorias helicoidales con respecto a las líneas de campo; en

otras palabras, los electrones libres son confinados. Lo anterior permite una mayor producción de iones que, posteriormente colisionarán con el blanco y además disminuye la cantidad de electrones que colisionan sobre el sustrato, previniendo el sobrecalentamiento y el daño estructural de esta superficie.

Esta es una técnica ampliamente usada en la deposición de películas de óxidos de metales de transición, como es el caso de las perovskitas. Lo anterior es debido a los relativamente simples procesos de fabricación, compatibilidad con la tecnología de fabricación de dispositivos, altas tasas de deposición, la baja concentración de impurezas y la uniformidad en la composición para grandes áreas que es compatible con la microtecnología. Sin embargo, las películas delgadas de estos óxidos son usualmente deficientes de oxígeno, lo cual deteriora su calidad cristalina y por lo tanto sus propiedades eléctricas y magnéticas. Por lo tanto, un tratamiento térmico posterior a la deposición es usualmente necesario en la deposición de perovskitas [1,49-53].

4.11 MÉTODO HIDROTHERMAL.

Es muy amplia la variedad de materiales que han sido sintetizados por este método, entre ellos: Óxidos de metales, compuestos II-VI, III-V, silicatos, sulfuros, tungstano, titanatos, zeolitas, etc. Debido a lo anterior, en los últimos años se ha convertido en una llamativa opción para la producción de materiales con aplicaciones en electrónica, optoelectrónica, catálisis, cerámicas, almacenamiento magnético de datos, biomedicina, biofotónica, etc. [54]. Esta ruta ofrece algunas ventajas tales como la producción de materiales de alta pureza y homogeneidad, la producción de materiales con pequeños tamaños de partícula, la producción de fases metaestables; además, presenta bajo consumo de energía y el uso de equipos que requieren una simple implementación.

El término hidrotermal fue usado por primera vez por el geólogo británico Roderick Murchison, en su descripción del papel del agua bajo elevadas presiones y temperaturas en los cambios de la corteza terrestre que causan la formación de diferentes rocas y minerales. Es sabido que un cristal de berilo es el monocristal de mayor tamaño, de origen natural, y el cual se originó en un medio hidrotermal [54].

El término hidrotermal fue definido por K. Byrappa y M. Yoshimura, como una reacción química heterogénea que, en la presencia de un solvente (sea acuoso o no acuoso), es sometida a temperaturas por encima de la temperatura ambiente y a presiones mayores a 1 atm [55]. Aunque dependiendo del tipo de solvente y de las condiciones físicas de síntesis, algunos químicos han usado los términos solvotermal, glicotermal, alcotermal, amonotermal, tecnologías de fluidos supercríticos, etc. [55].

El uso de esta tecnología durante la última década ha tomado un enfoque multidisciplinario, coexistiendo en su implementación con la tecnología de materiales avanzados, la nanotecnología, la geotecnología y la biotecnología.

Debido a la ausencia de modelos de predicción, se debe definir empíricamente el papel de la temperatura, presión y tiempo en la cinética de cristalización de los compuestos a sintetizar. Este sistema de intento y error cuenta con la desventaja de requerir una gran cantidad de tiempo [55].

En los últimos años, un mayor entendimiento en la cinética de cristalización ha permitido un mayor control en la formación y eficiencia de formación de materiales. Recientemente,

ha sido popular el uso de software para el modelamiento termoquímico de las reacciones químicas sometidas a condiciones hidrotermales. Este modelamiento puede ser exitoso si es usado en soluciones acuosas o no acuosas, sobre un amplio rango de concentraciones y temperaturas. Esta herramienta es ampliamente usada tanto en el ámbito académico como industrial, en los países de mayor avance tecnológico en el método hidrotermal [56-57].

El método hidrotermal usa un recipiente donde los precursores son sometidos a las condiciones de presión y temperatura requeridas, este recipiente es usualmente llamado autoclave, reactor o bomba a alta presión. El diseño de una autoclave ideal usualmente cuenta con grandes dificultades, debido a que para cada caso son diferentes objetivos y tolerancias. Sin embargo, una autoclave ideal debe contar con las siguientes características:

- Ser inerte a agentes oxidantes, ácidos y bases.
- Comodidad en el montaje y desmontaje.
- Una longitud suficiente para obtener un gradiente de temperatura deseable.
- Soportar procedimientos a alta presión y temperatura durante largos periodos.

Para el diseño de una autoclave, los principales parámetros a tener en cuenta son las condiciones de temperatura, presión y la resistencia a la corrosión requerida. Para casos en los que la solución alcanza valores extremos de pH se requieren contenedores de teflón, platino, oro o plata.

4.12 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

En primera instancia, los materiales se pueden clasificar según la forma que se organizan sus átomos. Esta clasificación es vital al afrontar el estudio de las propiedades de los materiales. En el caso de que los átomos del material exhiban un patrón espacial repetitivo que esta presente en todo el material, se dice que posee un orden de largo alcance. En el caso de que el material presente este orden, este es un material cristalino y en caso de lo contrario el material es amorfo.

La difracción de rayos X es una de las técnicas más utilizadas para definir la cristalinidad de materiales, sus parámetros de red del material y sus propiedades microestructurales. [58].

Como lo han mostrado los experimentos de difracción llevados a cabo desde el siglo XIX, la difracción ocurre en el caso de que la longitud de onda de la onda incidente sea del mismo orden de la rejilla a la cual incide. Para el caso de la difracción de rayos X su longitud de onda esta en el mismo orden de la distancia interplanar característica del arreglo cristalino [59], esta técnica de caracterización se aprovecha de lo anterior para estudiar la estructura cristalina del material.

En el caso de la difracción de rayos X se produce una interferencia constructiva y destructiva de los rayos X dispersados elásticamente por los electrones de los átomos del material. Esta interferencia es descrita por la ley de Bragg que muestra la interferencia constructiva:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$$

Donde n es un numero entero que representa el orden de la reflexión, d indica la distancia interplanar y 2θ es el ángulo entre el rayo X incidente y el rayo X incidente transmitido. Esta ley dice que la interferencia constructiva se da en los casos en que la diferencia de pasos de 2 haces de rayos X es un número entero de longitudes de onda.

Este fenómeno de difracción se expresa con gráficas de intensidad con respecto a 2θ . Estas gráficas son llamadas difractogramas o patrones de difracción. Los difractogramas se caracterizan por una línea base usualmente llamada *background* y por picos que se ubican en las posiciones en que ocurre la dispersión constructiva. La forma de estos picos se relaciona con el tamaño de cristalito del material, las deformaciones de la estructura cristalina y las aberraciones instrumentales. En cuanto a las posiciones de los picos, estos tienen relación con los parámetros de la red cristalina y la intensidad relativa guarda una relación con respecto al tipo de átomos en el material [58].

4.13 MÉTODO DE RIETVELD.

El método de Rietveld es un método de refinamiento de las estructuras cristalinas mediante el uso de los datos de rayos x recolectados. Este método goza de la particularidad de poder realizar el refinamiento sobre todo el rango de 2θ . En este método se ajusta un conjunto de parámetros que son útiles en el cálculo del patrón de difracción calculado, el refinamiento es realizado usando el método de mínimos cuadrados de forma reiterativa hasta llegar a una diferencia mínima entre el patrón calculado y el patrón experimental.

Para poder realizar un refinamiento por medio del método de Rietveld es necesario contar con:

- Un patrón de difracción, con una precisa medida de las intensidades.
- Un modelo estructural inicial cercano a la estructura real del cristal a estudiar.
- Un modelo instrumental, que describa el ancho, forma y errores sistemáticos en las posiciones de los picos.
- Parámetros Estructurales: Posiciones atómicas, parámetros de red, factores de ocupación, factores de escala y los parámetros de vibración térmica (isotrópicos y anisotrópicos).
- Parámetros No Estructurales: Parámetros relacionados con el ancho medio (U, V, W), asimetría, el parámetro cero 2θ y los coeficientes del *background*.

4.14 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).

Una de las más sorprendentes conclusiones de la mecánica cuántica es la naturaleza ondulatoria que presentan las partículas. Esta naturaleza puede ser observada en ciertas condiciones. La ecuación que describe la dualidad onda-partícula es la ecuación de De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

Donde $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ Js}$ es la constante de Planck, m es la masa del electrón y v es la velocidad. Para el caso en estudio, los electrones alcanzan velocidades cercanas a la velocidad de la luz, por lo tanto el cambio de la masa con respecto a la velocidad se expresa como:

$$m = \frac{m_e}{\sqrt{1 - (v/c)^2}}$$

Donde m_e es la masa en reposo del electrón y c es la velocidad de la luz. La energía que poseería el electrón estaría dada por:

$$eV = (m - m_e)c^2$$

Usando las anteriores ecuaciones, la longitud de onda medida en nanómetros, estaría dada por:

$$\lambda = \sqrt{\frac{1,5}{V(1 + V * 10^{-6})}}$$

Para el caso de que un electrón acelerado con un voltaje de 10 kV, su longitud de onda sería 0,0122 nm.

El anterior cálculo, muestra una longitud de onda mucho más pequeña que la longitud de onda de la radiación en el rango visible, lo cual sugiere el uso de una microscopía de electrones como una herramienta con una mayor resolución. La resolución de las microscopías es influenciada por la difracción del ente que sea usado (haces de electrones o haces de luz) para la producción de las imágenes. Por un lado, la microscopía óptica usa fotones con longitudes de onda de cientos de nanómetros; por el otro lado, la microscopía electrónica emplea electrones acelerados con voltajes por el orden de kV, los cuales presentan longitudes onda en el orden de angstroms [60, 61]. La relación entre difracción, longitud de onda y el tamaño de los objetos a observar, expresa que para la observación de la morfología de los objetos en el rango de micrómetros a nanómetros, es más adecuado el uso de electrones.

En la MEB, en la interacción de los electrones incidentes con la muestra derivan distintos tipos de emisiones:

- **Electrones Secundarios:** En el caso de que los electrones incidentes pasen lo suficientemente cerca a los electrones de los átomos de la muestra y entreguen parte de su energía a estos, esta energía adicional induce el escape de electrones de los átomos, los cuales son llamados electrones secundarios. Además, estos electrones secundarios sufrirán posteriores colisiones elásticas e inelásticas con los átomos de la muestra. Debido a lo anterior, solo los electrones cercanos a la superficie (10 nm) solo lograrán escapar de la muestra y podrán ser analizados. Estos electrones son útiles en la determinación de la morfología de la muestra.

- **Electrones Retrodispersados:** Si los electrones incidentes colisionan directamente con los átomos de la muestra, estos electrones serán retrodispersados. Dependiendo de la naturaleza de los átomos colisionados el contraste de la imagen obtenida variara con respecto al número atómico: Los átomos con mayor número atómico presentaran un mayor brillo en la imagen.

- **Otras Interacciones:** Estas interacciones se presentan cuando el bombardeo de los electrones incidentes ionizan y excitan los átomos de la muestra, estos átomos pueden relajarse a esta excitación de distintas maneras: Emisión de rayos X, emisión de electrones Auger, emisión de fotones. Una técnica llamada EDX (por sus siglas en inglés: *Energy Dispersive X-Ray Analysis*), usa los rayos x emitidos para detectar los elementos presentes en la muestra y sus respectivas concentraciones. Esta técnica usualmente acompaña la MEB.

Un arreglo básico de un MEB consiste de un cañón de electrones, el cual produce los electrones; lentes magnéticas, que guían y enfocan los electrones; detectores que recolectan los electrones que son emitidos o dispersados por la muestra y sensan la energía cinética e intensidad de los electrones.

4.15 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (MFA).

La microscopía de lollfuerza atómica es una herramienta útil para la determinación de la topografía y propiedades mecánicas a una escala nanométrica.

El principio básico de esta microscopía es el análisis de las interacciones de una diminuta punta con la superficie de la muestra a analizar. Esta punta esta ubicada en un extremo de un cantiléver, el cual en su parte posterior refleja un haz laser a un fotodiodo, en caso de presentarse alguna variación en la topografía, esta es registrada en un circuito de retroalimentación, este circuito dependiendo del modo escogido modulara distintos parámetros: Altura, deflexión de la punta, frecuencia de vibración de la punta o amplitud de vibración de la punta.

Para el entendimiento de los anteriores modos de operación, es necesario conocer la interacción de Lenard-Jones entre una partícula microscópica y una superficie (figura 13).

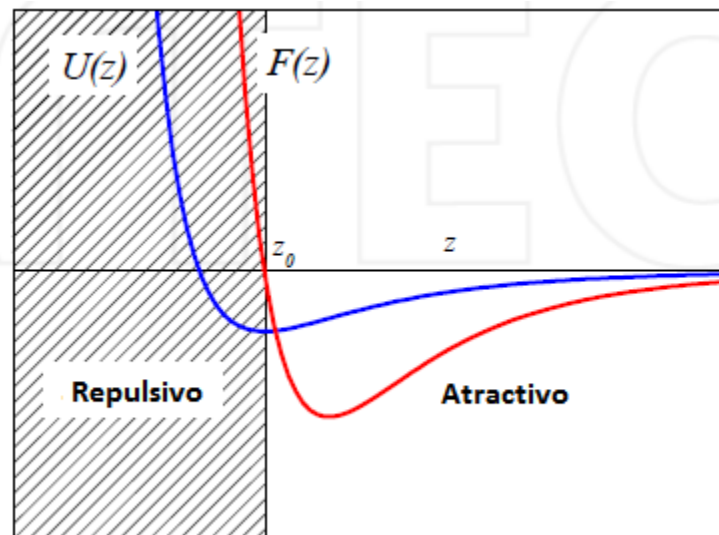


Ilustración 12. Potencial de Lenard-Jones (línea azul) y su respectiva fuerza con respecto a la distancia (línea roja) [62].

Al poderse describir este potencial con respecto a una dimensión, este potencial se puede relacionar con respecto a la fuerza por la expresión:

$$F(z) = -\frac{dU(z)}{dz}$$

Este potencial esta descrito por 2 regímenes:

Régimen Repulsivo, característico a pequeñas distancias y con fuerzas positivas.

Régimen Atractivo, inherente a largas distancias, con fuerzas negativas y mucho más pequeñas con respecto al régimen repulsivo.

Los modos de operación se pueden clasificar en:

Modo de Contacto: En este modo, la punta es ubicada a alturas que pertenecen al régimen repulsivo. Para este modo, a su vez hay 2 modos:

-Modo de Fuerza Constante: En este modo, es elegido un valor de deflexión de referencia. En caso de que la muestra presente una variación, la deflexión variara y por lo tanto el circuito de realimentación reposicionará verticalmente la aguja hasta que se ejerza la deflexión de referencia. Por medio de este proceso de reposicionamiento, se produce una imagen de la topografía de la muestra.

-Modo de altura Constante: En este modo el sistema de realimentación no es activado y la posición vertical no es variada, son registradas las deflexiones del cantiléver. No es recomendable su uso en muestras que exhiban alta rugosidad, ya que la punta puede ser quebrada fácilmente.

Modo de No Contacto: Para este modo, la punta es localizada a alturas que pertenecen al régimen atractivo (5 a 10 nm de la superficie) [63], pero debido a que las fuerzas en este régimen son mucho mas débiles con respecto a las fuerzas ejercidas en el régimen repulsivo, se requiere un sistema de detección mas sofisticado.

Para este modo el cantiléver vibra con una frecuencia de referencia que es un poco mayor que la frecuencia de resonancia. La punta al sentir las fuerzas atractivas, variará su curva de resonancia, por lo que el circuito de realimentación modulará la vibración del cantiléver para describir nuevamente los valores de referencia; con esta realimentación es posible realizar la imagen de la topografía de la muestra.

Modo Intermitente (*Tapping Mode*): De forma semejante al modo anterior, el cantiléver también vibra, pero este es ubicado entre 1-10nm por encima de la superficie y la amplitud de vibración es tan grande, que la punta alcanza el régimen repulsivo una vez por ciclo [62].

En este modo, la frecuencia de vibración de referencia es un poco más pequeña que la frecuencia de resonancia. En este caso, la imagen es producto de la modulación de la amplitud de la vibración. Evitando los problemas de fricción y fragilidad que se pueden presentar en el modo de contacto, también exhibe una resolución mayor que la del modo de no contacto y al igual que este es aplicable en medios líquidos.

4.16 ESPECTROSCOPÍA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS, POR SUS SIGLAS EN INGLES).

Esta técnica es ampliamente usada en el análisis de toda clase de materiales: Metales, cerámicos, semiconductores y polímeros. Su análisis no está restringido solo a sólidos, también es útil en el análisis de líquidos y gases [64].

El principio físico fundamental en esta técnica es el efecto fotoeléctrico, descubierto por Hertz y explicado por Einstein. En este fenómeno ocurre la emisión de electrones (fotoelectrones) de un material, causada por radiación incidente.

En este fenómeno se presenta dependencia de la energía cinética de los fotoelectrones con respecto a la energía de la radiación incidente y no hay ninguna relación entre la energía cinética de los fotoelectrones y la intensidad de la radiación incidente.

Para su explicación fue necesario el tratamiento de la radiación incidente como fotones: Corpúsculos con momento y energía pero carentes de masa. Para que este efecto ocurra, la energía del fotón incidente debe ser un poco más grande que la energía de enlace del electrón. En caso de que esto pase, el fotón incidente entrega toda su energía al electrón y este electrón escapa del átomo con una energía cinética descrita por la ecuación:

$$E_{cin} = h\nu - E_{enl}$$

Donde E_{cin} es la energía cinética del fotoelectrón, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de la radiación incidente y E_{enl} es la energía de enlace.

Para esta espectroscopía: La radiación incidente son rayos X, se mide la energía cinética de los fotoelectrones y se presenta una gráfica de la tasa de la cantidad de fotoelectrones por unidad de tiempo (intensidad) con respecto a la energía de enlace.

La energía de enlace es característica para cada elemento en un determinado ambiente químico; también es útil para la determinación de la composición de la muestra y la presencia de cierto tipo de enlaces en ésta.

Es importante también mencionar que el proceso de fotoionización de los átomos ocurre en los orbitales más internos, debido a que los electrones en estos orbitales presentan energías de enlace comparables a la energía de enlace de los rayos X [65]. Posterior a este proceso de fotoionización, el átomo se encuentra en un estado excitado; para la relajación del átomo, un electrón de un orbital más externo ocupa el orbital vacante dejado por el fotoelectrón, y emite o rayos X o un electrón de algún orbital externo, este electrón es llamado electrón Auger (ver figura 14); picos de electrones Auger también son usualmente observados en los espectros de XPS.

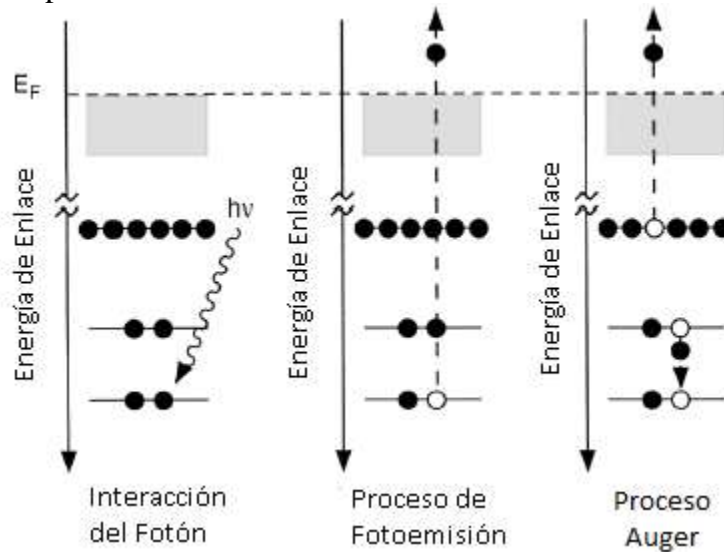


Ilustración 13. Proceso de fotoemisión y posterior proceso Auger [64].

Es de gran importancia en el análisis de esta espectroscopía un efecto llamado acople espín-orbita, este efecto ocurre en estados atómicos con iguales valores de número cuántico principal n y número cuántico de momento angular l , pero que presentan distinto número de momento angular total j , siendo estados cuánticos con energías ligeramente diferentes. Lo anterior causa una separación característica en los picos de XPS que describen estos estados e induce una relación de intensidades dada por la relación entre los valores de $2j+1$ de cada estado; esta relación de intensidades es descrita en la tabla 2.

Representación Número Cuántico de Momento Angular	Números Cuánticos de Momento Angular Total	Relación de Intensidades.
p	1/2, 3/2	1:2
d	3/2, 5/2	2:3
f	5/2, 7/2	3:4

Tabla 2. Relación de Intensidades para los posibles estados cuánticos.

4.17 MAGNETOMETRÍA DE MUESTRA VIBRANTE (VSM, POR SUS SIGLAS EN INGLES).

Esta técnica se basa en las leyes de Faraday y Lenz, estas leyes enuncian que “un campo variable en el tiempo induce un voltaje en un circuito cerrado de sentido contrario”. En esta técnica el campo variable es producido por la muestra, la cual es constantemente agitada y el circuito cerrado son las bobinas recolectoras, el voltaje inducido es proporcional a la magnetización de la muestra y depende de la geometría del equipo, un breve esquema de la técnica es mostrado en la figura 15. En esta técnica se puede analizar curvas de magnetización versus temperatura, M vs T y magnetización versus campo magnético, M vs H (para estos caso se usa una bobina adicional, la cual aplica un campo magnético a la muestra).

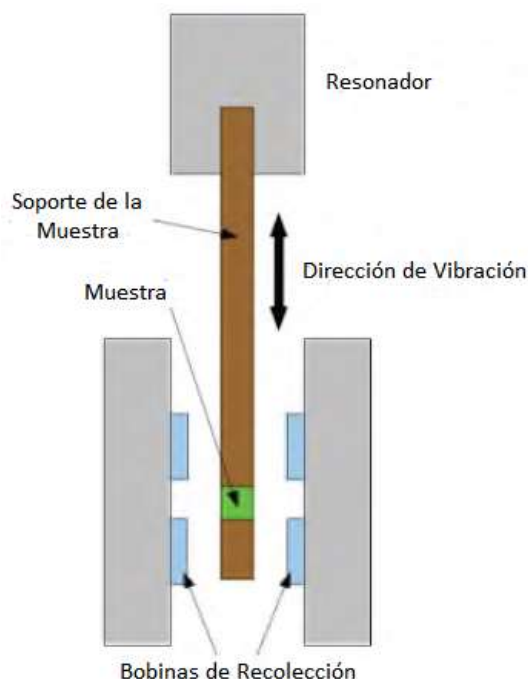


Ilustración 14. Esquema que describe el funcionamiento de un Magnetómetro de Muestra Vibrante [23].

En las curvas de M vs T de acuerdo a como es enfriada la muestra existen 2 modos: ZFC (por sus siglas en inglés, *Zero Field Cooling*): En este modo la muestra es enfriada sin aplicársele un campo magnético, la medición se realiza de bajas temperaturas a altas temperaturas, en el momento en que se realiza medición se le aplica a la muestra un campo magnético.

FC (por sus siglas en inglés, *Field Cooling*): En contraste al anterior caso cuando se enfría la muestra se le aplica un campo magnético, igualmente se realiza la medición desde bajas temperaturas a altas temperaturas con un campo aplicado a la muestra.

Cuenta con las ventajas de que al no ser sensible a campos estáticos, reduce la gama de influencias externas que pueden causar ruido en la medida, además bajo esta técnica se pueden aplicar campos magnéticos estáticos grandes, lo que la hace efectiva para la determinación de la magnetización de saturación. También cuenta con la ventaja de exhibir una alta sensibilidad, lo que permite el montaje de pequeñas muestras comparadas con las dimensiones de la bobina recolectora [66-67].

5 DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL.

En esta sección se presentan todas las herramientas y procedimientos experimentales empleados en el desarrollo de la tesis.

5.1 PRODUCCIÓN DE POLVOS Y UN BLANCO POR EL MÉTODO HIDROTHERMAL.

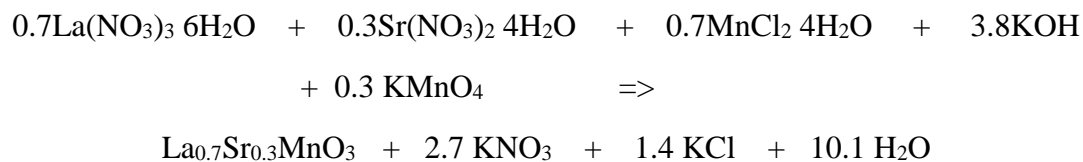
Se produjo un blanco útil para la deposición en un reactor de pulverización catódica. La técnica escogida para la producción de este blanco fue el método hidrotermal, este método tiene la ventaja de presentar compuestos con una alta homogeneidad cristalina a diferencia de la técnica de estado sólido.

En la síntesis se utilizan como precursores:

- Permanganato de potasio (KMnO₄), analítico puro (99.0%, PANREAC).
- Cloruro de Manganeso hidratado (MnCl₂ 4H₂O) (99.0 %, FISHER SCIENTIFIC).
- Nitrato de Estroncio hidratado (Sr(NO₃)₂ 4H₂O) (98.0 %, PANREAC).
- Nitrato de Lantano hidratado (La(NO₃)₃6H₂O) (99.1 %, MERCK).
- Hidróxido de Potasio (KOH) (85%, PANREAC).

La síntesis se llevó a cabo en un cilindro cerrado de acero inoxidable (autoclave), con un envase de teflón de un volumen de 105.5mL y altura de 0.098 m. Este proceso siempre se realizó de una manera sistemática, con el fin de obtener 7 g. en total de productos y subproductos.

La ecuación de la reacción para obtener La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃, esta dada por:



Es válido agregar que para la síntesis de La_{1-x}Sr_xMnO₃ por el método hidrotermal es importante que la relación molar entre Mn⁺²/Mn⁺⁷ sea 7/3 [68-70].

Con ayuda de agitadores magnéticos, los precursores fueron diluidos de forma independiente en soluciones de agua desionizada de la siguiente forma:

- a. 1.9 g de hidróxido de Potasio, KOH. Fue mezclado durante 5 minutos y a 360 RPM. El volumen de agua desionizada fue de 5 mL.
- b. 2.705 g de Nitrato de Lantano 6 Hidratado, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Fue mezclado durante 5 minutos, a 360 RPM. El volumen de agua desionizada fue de 5 mL.
- c. 0.76 g de Nitrato de Estroncio 4 Hidratado, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Fue mezclado durante 5 minutos, a 360 RPM. El volumen de agua desionizada fue de 5 mL.,
- d. 1.24 g de Cloruro de Manganeso 4 Hidratado, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Fue mezclado durante 5 minutos a 260 RPM. El volumen de agua desionizada fue de 5 mL.
- e. 0.42 g de Permanganato de Potasio, KMnO_4 . Fue mezclado en el rango de tiempo de 10 a 15 minutos y entre 360 y 500 revoluciones por minuto (RPM). Se escogieron los mayores valores en los rangos de tiempo y revoluciones, en el caso de que la mezcla no solubilizara. El volumen de agua desionizada fue de 10 mL.

Después de haber obtenido la solución acuosa de cada precursor, se adicionó a la solución de permanganato de potasio las otras soluciones en el siguiente orden: Nitrato de Lantano, nitrato de estroncio, cloruro de manganeso y hidróxido de potasio. Además, en el proceso de mezclado se agitó a 500 RPM.

Luego, se adicionó agua desionizada para obtener un factor de llenado de un 60% (63.3 mL) y se mezcló durante 2 horas a 500 RPM. El PH se mantuvo en 6.

En seguida se vertió la solución en el recipiente de teflón, se cerró la autoclave y se calentó a $245\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h en un horno, bajo una presión autógena. Para el sellado de la autoclave es necesario el uso de silicona a alta temperatura y el uso de un empaque de asbesto.

Se abrió la autoclave golpeándose de una forma cuidadosa los extremos de la tapa.



Ilustración 15. Proceso de síntesis de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ por el método hidrotermal con posterior calcinación [71].

El producto se caracterizó por una fase incolora en la parte superior de la solución, esta fase posteriormente se retiró. El producto restante fue lavado repetidas veces usando agua desionizada hasta obtener un pH cercano a 7, posteriormente el producto restante se calentó a 120°C durante la noche, este procedimiento de calentamiento fue realizado en un tiempo de 15 horas. Este procedimiento generó un polvo negro. Después, la muestra (S1) fue conservada a temperatura ambiente, mientras que las muestras S2 y S3 fueron sometidas a los siguientes procedimientos alternativos de calentamiento:

- a. Para S2 un calentamiento constante de 900 °C durante 9 horas.

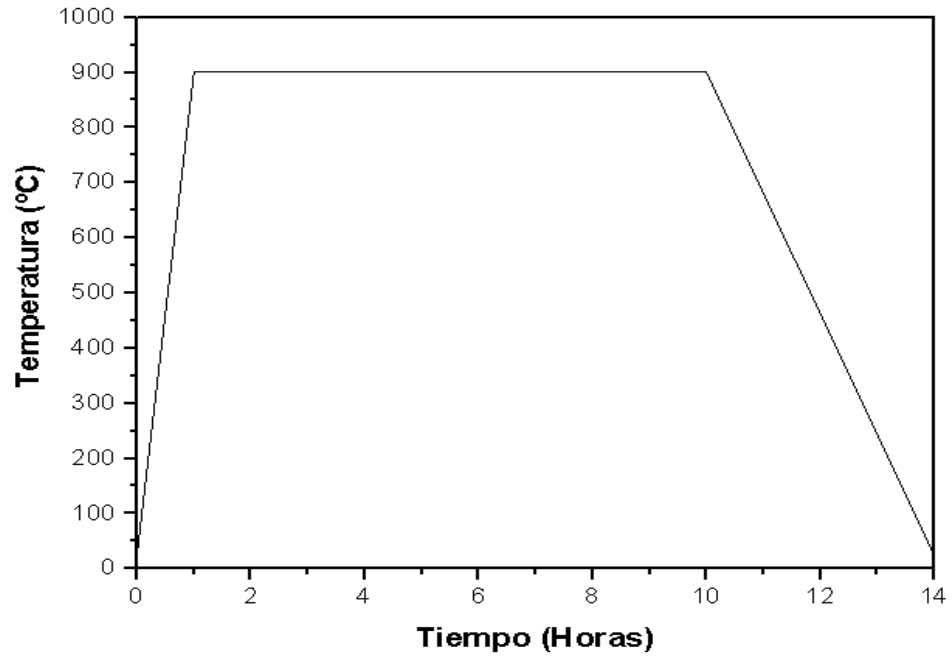


Ilustración 16. Primer procedimiento alternativo de calentamiento. La tasa de calentamiento de 15 °C/min. Se mantuvo la temperatura de 900 °C durante 9 horas. El enfriamiento fue autógeno (Inercia térmica).

b. Para S3 rampas de temperatura hasta 900 °C durante 10 horas.

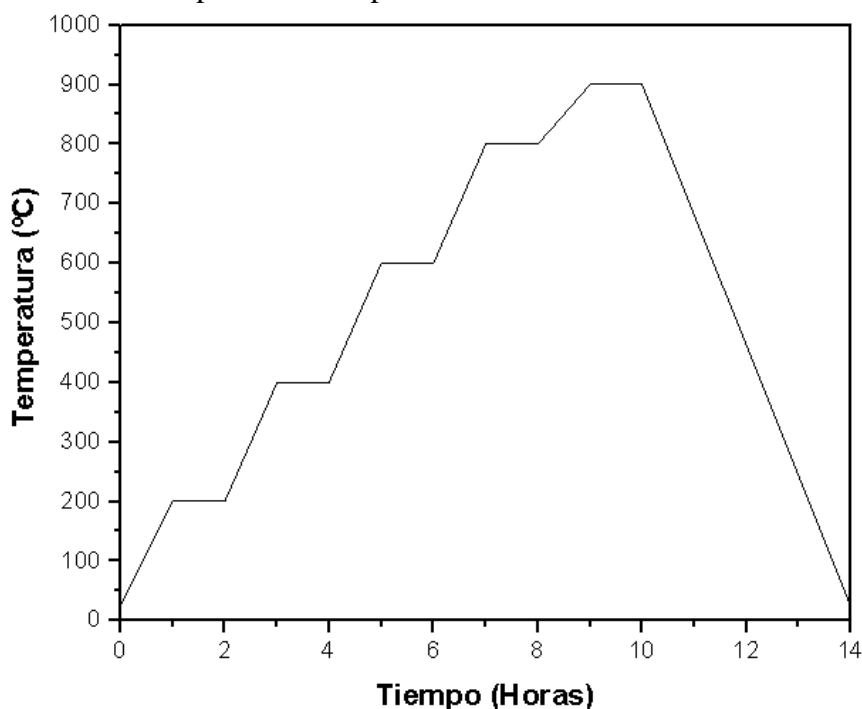


Ilustración 17. Segundo procedimiento alternativo de calentamiento. La tasa para la primer rampa de calentamiento fue de 3 °C/min, para las 3 siguientes rampas de calentamiento las tasas fueron de 3.33 °C/min y para la última rampa de calentamiento la tasa de calentamiento fue de 1.67 °C/min. Al finalizar cada rampa de calentamiento se mantuvo constante la temperatura durante una hora, con los siguientes valores en orden: 200 °C, 400°C, 600°C, 800°C, 900 °C. El enfriamiento fue autógeno (Inercia térmica).

Para mayor claridad la forma como fueron denotadas las muestras se especifican en la tabla:

MUESTRA	TRATAMIENTO TERMICO
S1	Muestra conservada a temperatura ambiente.
S2	Calentamiento Constante a 900 °C.
S3	Rampas de Temperatura.

Tabla 3. Denotación de muestras en polvo con respecto al tratamiento térmico producidas por el método hidrotermal.

Según los análisis de XPS presentados en las siguientes secciones, la composición mas cercana a la deseada ($x=0.3$) se obtuvo para la muestra S3 con $x=0.33$; por lo cual con este procedimiento se optó por producir el blanco para pulverización catódica. Teniendo en cuenta el valor de densidad reportado para LSMO de 5,63 gr/m³ [72], se produjo la cantidad necesaria de LSMO para producir un blanco de LSMO. Para empastillar el polvo obtenido, se sometió este material a una presión de 8.5 toneladas (117.22 MPa). Para el proceso de sinterizado la pastilla obtenida fue nuevamente sometida al procedimiento térmico descrito para S3. Las dimensiones obtenidas del blanco fueron 2 pulgadas de diámetro y 0.16 pulgadas de espesor.

5.2 PRODUCCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS.

En una pasantía académica en el *Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF)* se usó un equipo de pulverización catódica de marca *ATC-2400 Aja International*, el cual tiene las siguientes características:

- Es un sistema de forma cilíndrica con 24 pulgadas de diámetro y 17 pulgadas de profundidad.
- Un carrusel multicátodo, el cual posee 6 sitios disponibles..
- Para disminuir la aparición de impurezas y evitar problemas de estabilidad en el crecimiento de las películas se cuenta con una pre-cámara para el montaje de las muestras.
- Posee una termocupla para un calentamiento de sustrato hasta 900 °C.
- Fuentes de potencia en DC y RF radio frecuencia. Para el caso de las muestras presentadas en la tesis se depositaron las películas con fuente de potencia RF, debido a que el BTO es un cerámico aislante.

Los parámetros de crecimiento de las películas fueron:

- Sustratos de silicio con una orientación (100).
- Presión base: 10^{-7} mTorr.
- La presión después de introducir argón: 5 mTorr.
- Distancia entre el blanco y el sustrato: 10 cm.
- Potencia de descarga RF: 50 W.

En las tablas 3 y 4 se presentan denotación, composición, temperaturas y espesores de las películas de LSMO y BTO depositadas con Pulverización Catódica. El orden de deposición fue primero LSMO y posteriormente BTO. Para los casos en que se realizó calentamiento ex-situ, la tasa de calentamiento fue de 20 °C/min hasta alcanzar la temperatura deseada, el tiempo en que se mantuvo la temperatura fue de 2 horas, el enfriamiento fue autógeno.

Denotación	Composición	Presión Argón (mTorr)	Temperatura in-situ (°C)	Temperatura ex-situ (°C)	Espesor (nm)	Potencia RF (W)	Tiempo de Crecimiento (seg.)
LSMO	$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$	5	700	0	100	50	1.817
BTO	BaTiO_3	5	700	0	100	50	1255

Tabla 4. Denotación, Composición, Temperaturas in-situ y ex-situ, Tiempos de Crecimiento y Espesores de monocapas de LSMO y BTO depositadas con Pulverización Catódica.

Denotación	Composición	Temperatura In-situ (°C)	Temperatura ex-situ (°C)	Espesor BTO (nm)	Espesor LSMO (nm)	Tiempo de Crecimiento BTO (seg.)	Tiempo de Crecimiento LSMO(seg.)
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ / BaTiO_3 tratamiento in situ 700 °C	$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ / BaTiO_3	700	0	50	50	627	908
B1-50-50-800	$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ / BaTiO_3	0	800	50	50	627	908
B1-20-50-800	$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ / BaTiO_3	0	800	50	20	627	363
B2-50-50-800	$\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ / BaTiO_3	0	800	50	50	627	968
B2-20-50-800	$\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ / BaTiO_3	0	800	50	20	627	387
B2-50-50-700	$\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ / BaTiO_3	0	700	50	50	627	968
B2-20-50-700	$\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ / BaTiO_3	0	700	50	20	627	387

	BaTiO ₃						
B2-50-50-660	La _{0.67} Sr _{0.33} MnO ₃ / BaTiO ₃	0	660	50	50	627	968
B2-20-50-660	La _{0.67} Sr _{0.33} MnO ₃ / BaTiO ₃	0	660	50	20	627	387

Tabla 5. Denotación, Composición, Temperaturas, tiempos de crecimiento y espesores de las bicapas de LSMO y BTO depositadas con Pulverización Catódica.

El criterio para escoger el blanco del sistema La_{0.75}Sr_{0.25}MnO₃ (comprado a la empresa AJA INTERNATIONAL INC.), es su composición cercana a la transición de ferromagnético a antiferromagnético (también transición de ferromagnético metal a aislante, ver diagrama de fases del LSMO, figura 9), posibilitando controlar el cambio de conductor a conductor con la variación de la densidad de carga causada por la aplicación de un campo eléctrico [73-76].

Un blanco de La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ fue sintetizado por el método hidrotermal con la intención inicial de producir una composición con un $x=0.3$, haciendo la salvedad que la composición obtenida no está alejada de la deseada. Con esta composición la temperatura de Curie presenta valores óptimos [21, 31, 32, 33], presentándose ferromagnetismo a temperatura ambiente con grandes valores de magnetización.

Se eligió el sistema BaTiO₃, ya que, como es un material ferroeléctrico, presenta un voltaje de ruptura más grande, ofreciendo un mayor rango de voltaje para aplicársele al LSMO con el fin de alcanzar una buena modulación de sus propiedades magnéticas. Este voltaje de ruptura es mayor que el mostrado por materiales dieléctricos tradicionales (Si o SiO₂).

En contraste con el PZT, el cual es el más ampliamente usado material ferroeléctrico, el BaTiO₃ está libre de plomo, por lo cual no presenta problemas de volatilización en los procesos de deposición por técnicas de deposición física en fase vapor; además, la ausencia de plomo lo hace un material amigable con el medio ambiente y la salud humana.

Por otro lado, inicialmente se trataron de obtener películas, tanto de BaTiO₃ como LSMO, realizando calentamiento in-situ; por esta razón, a las monocapas y una bicapa no registra temperatura ex-situ (Ver tabla 4) y exhibieron un alto porcentaje de parte amorfa, de acuerdo a los análisis de difracción de rayos X. Por lo tanto, debido a la similitud en los difractogramas presentados por [77], se optó por realizar tratamientos térmicos ex-situ, en los cuales la difracción de rayos x mostró la cristalización de ambos compuestos.

5.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

5.3.1 Difracción de Rayos X (DRX).

Se realizó caracterización estructural tanto en materiales en polvo como en materiales depositados en forma de películas delgadas. Para muestras en polvo la geometría más usual es la geometría Bragg-Brentano (ver figura 19), donde la condición principal es que la distancia entre la muestra y el detector es constante, para esta geometría hay 2 tipos de configuraciones:

θ - 2θ : Para este caso la fuente de rayos x se mantiene estática, la muestra gira a una velocidad angular ω y el detector de rayos x gira a una velocidad 2ω . En este trabajo se utilizo esta configuración.

θ - θ : La muestra permanece estática. Tanto el ángulo de incidencia con el plano de la muestra, como el ángulo del detector tienen mismos valores. Ambos se mueven en direcciones opuestas.

Por otro lado para el análisis de películas delgadas, la geometría usada es la geometría de haz rasante, donde el ángulo de incidencia es muy pequeño; esto es con el fin de detectar el mayor número de dispersiones posibles causadas por la película y también para evitar en lo posible, las dispersiones causadas por el sustrato.

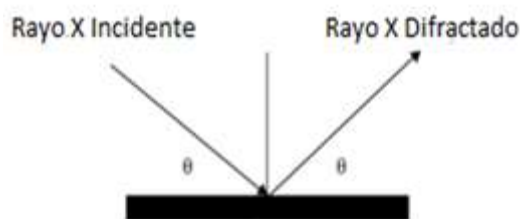


Ilustración 18.. Geometría Bragg-Brentano θ - θ .

Para el caso de las muestras producidas por el método hidrotermal, los análisis fueron realizados en un difractómetro *Rigaku Miniflex II* del Laboratorio de Materiales Nanoestructurados y Funcionales de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. Este difractómetro usa radiación $\text{Cu K}\alpha$ 1.540562 Å, fue operado a 30 kV y 15 mA.

En el caso del análisis en películas delgadas el análisis fue realizado en un difractómetro *X'Pert Pro Panalytical* del *Laboratório de Difração de Raio X* del CBPF.

En las tablas 5, 6 y 7 se especifican las condiciones en que se realizaron los análisis, la paulatina disminución en los tiempos de paso en las medidas por haz rasante se debió a la disponibilidad del equipo durante la pasantía académica.

Rango	20°-80°
Paso	0.02 °
Velocidad de Escaneo	2 °/min
Radiación	Cu K α
Voltaje	30 kV
Corriente	15 mA

Tabla 6. Parámetros de medida en los difractogramas producidos en el difractómetro *Rigaku Miniflex II*.

Rango	20°-80°
Paso	0.02°
Tiempo por Paso	10 seg.
Velocidad del Escaneo	0.002
Número de Pasos	3,000
Ángulo de Incidencia	1.5°
Voltaje	40 kV
Corriente	40 mA

Tabla 7. Parámetros de medida en los difractogramas producidos en el difractómetro *X'Pert Pro Panalytical* para las monocapas.

Rango	20°-50°
Paso	0.02°
Tiempo por Paso	4.8 seg.
Velocidad del Escaneo	0.002

Número de Pasos	3,000
Ángulo de Incidencia	1.5°
Voltaje	40 kV
Corriente	40 mA

Tabla 8. Parámetros de medida en los difractogramas producidos en el difractómetro *X'Pert Pro Panalytical* para las bicapas.

Rango	20°-50°
Paso	0.02°
Tiempo por Paso	2.25 seg.
Velocidad del Escaneo	0.002
Número de Pasos	3,000
Ángulo de Incidencia	1.5°
Voltaje	40 kV
Corriente	40 mA

Tabla 9. Parámetros de medida en los difractogramas producidos en el difractómetro *X'Pert Pro Panalytical* para la bicapa B2-50-50-660.

Para la determinación de las tasas de deposición en cada material, primero se realizó la deposición del material a un espesor muy pequeño y se utilizó una técnica llamada reflectividad de rayos X; esta técnica usa las posiciones de los máximos y mínimos de la curva de reflectividad para determinar el espesor de la muestra. La relación está dada por la ecuación de Bragg modificada [78,79]:

$$\sin^2 \theta_i = \theta_c^2 + (n_i + \Delta n)^2 \frac{\lambda^2}{4t^2}$$

Donde t es el espesor, θ_i es la posición observada, ya sea un máximo o un mínimo, θ_c es el ángulo crítico de la reflexión total, n_i es un entero que corresponde al i -ésimo máximo o mínimo, $\Delta n = 1/2$ si la posición observada es un máximo y $\Delta n = 0$, si la posición observada es un mínimo y λ es la longitud de onda del rayo X. El espesor se determina empleando mínimos cuadrados al graficar $\sin^2 \theta_i$ vs $(n_i + \Delta n)^2$; la tasa de deposición es encontrada al dividir el espesor con el tiempo de deposición ya registrado. Este proceso de determinación del espesor es realizado por un programa llamado *XRR Easy Thickness*, el cual fue desarrollado en el CBPF [80].

Para las muestras en bulto se usó el software Origin para el tratamiento de señales y el software EVA para la identificación de los índices de Miller y la base de datos (PDF 2) del laboratorio de difracción de rayos-X de la Universidad Nacional de Colombia- Manizales. De tal identificación se hallaron los índices de Miller, posición y FWHM (en sus siglas en inglés significa el ancho en la mitad de la altura del pico) para los picos de las muestras S2 y S3, para la muestra S1 no fue posible realizar este análisis debido a que esta muestra no cristalizó (se profundiza esto en las siguientes secciones).

Para las películas se aplicaron 2 métodos para analizar los difractogramas; uno fue la realización de descomposición de los picos con el software Origin Pro y el otro fue la

aplicación del método de Rietveld mediante el uso del software EXPGUI, la cual es la interface gráfica del software GSAS [81,82].

5.3.1.1 Algoritmos de uso en Peak Analyzer.

Esta herramienta ofrecida por el software Origin Pro, es una herramienta poderosa para el ajuste de funciones no lineales. A continuación se presentan los algoritmos que se usan en esta herramienta:

- **Algoritmos de detección de la Línea Base.**

- **Método de la Segunda Derivada.** Para este caso se usa el hecho de que el área de la línea base posee una curvatura más pequeña que el área del pico. La curvatura se define como:

$$k = \frac{y''}{(1 + y'^2)^{3/2}}$$

Donde y' y y'' son la primera y segunda derivada.

Primero, la segunda derivada en cada punto es calculada; posteriormente, los puntos que sobrepasan un umbral, son usados para ajustar un polinomio de segundo orden. Con esta línea base se pueden utilizar los puntos más cercanos a la curva ajustada como puntos de ancla (los puntos de ancla son los puntos de los datos reales que hacen parte de la línea base y son usados como puntos de referencia para que el usuario pueda observar la ubicación de la línea base).

- **Método de la primera y segunda derivada.** En este método se usa un polinomio para suavizar el conjunto de puntos. A diferencia del método anterior, además de la segunda derivada, también se usan los puntos de la primera derivada que sobrepasan un umbral. Estos puntos se usan debido a que un gran valor en la primera derivada significa un gran cambio en los datos estudiados.
- **Método de los puntos finales ponderados.** Con este método se crea una línea base por medio de 2 puntos, el inicial y el final. En este método se escoge una fracción de puntos para detectar la línea base. Luego, para reducir el ruido un método de suavizado es usado. Debido a que estos puntos se presumen que hacen parte de la línea base, entonces una interpolación lineal es usada para generar dicha línea base.
- **Método suavizador asimétrico de mínimos cuadrados.** En este método se implementa la minimización de la suma de 2 términos: El término de la distancia entre puntos y la línea base y también el término de la línea base de las segundas derivadas. La suma se puede expresar como:

$$S = \sum_{i=1}^n w_i (y_i - y_{bi})^2 + \lambda \sum_{i=2}^{n-1} [(y_{bi+1} - y_{bi}) - (y_{bi} - y_{bi-1})]^2$$

Donde y representa los datos registrados, y_b es la línea base calculada, w_i es el ponderado de cada punto, λ es un factor usado para balancear el residuo y la segunda derivada.

El proceso de iteración es el siguiente:

- Se asume $w_i = 1$, y una vez la línea base es calculada, el factor p es introducido en el ponderado de los puntos por encima de la línea base; para los puntos restantes el ponderado será $1-p$.
- Para la siguiente iteración se calcula una nueva línea base y se actualizan los valores ponderados.
- Se repite el anterior paso hasta llegar al número de iteraciones especificado.

- **Algoritmos de Búsqueda de Picos.**

- **Método del Máximo Local.** Como su nombre lo dice este método consiste en encontrar el máximo local dentro de una ventana móvil, que se desplaza a través de todos los datos a analizar.

En principio, la ventana se ubica en el punto inicial de los datos a analizar. Se determina y registra el máximo en esta zona. Luego la ventana se desplaza y si un nuevo máximo es localizado, el valor anterior del máximo es borrado y el nuevo máximo es registrado. En caso de que todos los puntos son menores que el máximo registrado, se concluye que el valor registrado es el del pico, entonces la configuración de búsqueda de picos es reiniciada.

-**Método de la búsqueda de ventana.** Este método difiere del anterior en el modo de búsqueda en los puntos. Mientras que este método usa una ventana fija para la búsqueda, el método del máximo local busca los máximos en un número fijo de puntos.

-**Método de la primera derivada.** Se aprovecha del hecho de que en los máximos el valor de la derivada es nulo. Para ciertos casos es necesario el suavizado de los datos a analizar.

-**Método de la segunda derivada.** Este método es útil en la búsqueda de picos escondidos, se aprovecha el hecho de que la segunda derivada de los datos a analizar, puede amplificar la señal.

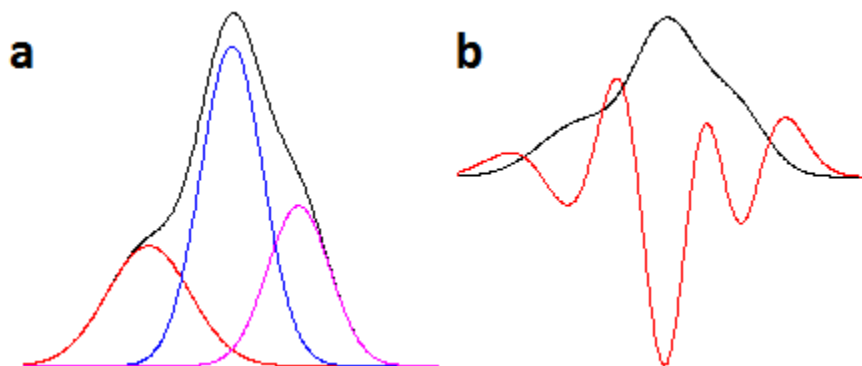


Ilustración 19. a). Ajuste que exhibe picos escondidos. b). Datos analizados en la anterior imagen con su respectiva segunda derivada. Imágenes tomadas de la página web del software Origin [83].

-**Método del Residual después de la Primera Derivada.** Como primer paso, se aplica el método de la primera derivada. Luego se ajustan una serie de funciones Gaussianas en los picos observados. En caso, de que algún pico falle en producir el

máximo local, se concluye la existencia de algún pico escondido. Por lo tanto, Origin usa el residual del anterior ajuste, junto con el método de la primera derivada para así encontrar los picos ausentes.

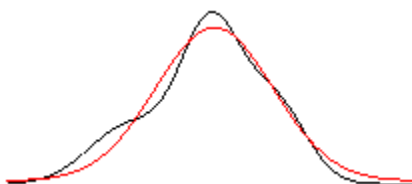


Ilustración 20. Ajuste de un pico con una función Gaussiana, se concluye la existencia de picos escondidos. Imágenes tomadas de la página web del software Origin [83].

5.3.1.2 GSAS/EXPGUI.

El objetivo fundamental del método de Rietveld es el ajuste de la estructura cristalina para las fases cristalinas presentes. Para la determinación de estas fases cristalinas, además de los datos experimentales en formato .gsas, son necesarios un parámetro instrumental en formato .prm o .ins (este archivo describe las condiciones experimentales en que se realizaron los difractogramas) y un modelo estructural inicial en formato .cif.

El método de Rietveld realiza ajustes no lineales de mínimos cuadrados para realizar el refinamiento de los parámetros; inicialmente se usan valores aproximados de los parámetros a refinar; luego de haberse optimizados los valores de estos parámetros, se van refinando poco a poco otros parámetros, hasta obtener valores aceptables en el χ^2 por debajo de 3.

Los pasos en los refinamientos se basaron en el tutorial *GSAS/EXPGUI Alumina example (Intro)*, escrito por el creador de EXPGUI Brian Toby.

5.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido.

Las mediciones de MEB fueron realizados en un FEI Quanta 250 con un voltaje de aceleración de 12.5 kV, se tomaron imágenes de aumentos de 50,000 y 20,000 para las muestras en bulto. Este equipo lo posee la Universidad de Caldas.

5.3.3 Microscopía de Fuerza Atómica.

Los análisis de MFA fueron realizados en un equipo AFM 5000 II de Hitachi con el modo Intermitente (*Tapping Mode*) esto debido a que se evitan los problemas de fricción y fragilidad que se pueden presentar en el modo de contacto y se exhibe una resolución mayor que la del modo de no contacto. Este equipo pertenece al laboratorio de Física del Plasma de la Universidad Nacional sede Manizales.

5.3.4 Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X.

El análisis por XPS fue realizado en un SPECS PHOIBOS 100/150 (equipo que pertenece al CBPF) con una radiación Al K α de energía 1486.6 eV. Las deconvoluciones fueron realizadas con el software CASA XPS.

5.3.5 Magnetometría de Muestra Vibrante.

Las medidas de VSM para la muestra en bulto fueron realizadas en un *Versalab Quantum Design*, el cual pertenece al grupo de Magnetismo y Materiales Avanzados de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. Las curvas de magnetización versus temperatura fueron medidas desde 50 K a 395 K. El campo aplicado a medidas ZFC y FC fue de 100 Oe. Para obtener los ciclos de histéresis, el campo aplicado fue variado entre -30,000 y 30,000 Oe.

Para el caso de las películas delgadas, las medidas fueron realizadas con un *QUANTUM DESIGN PPMS (Physical Property Measurement System)* usando el modulo *VSM*, el cual es controlado por una consola modelo 6000. Las medidas de magnetización versus temperatura fueron realizadas en el rango de temperatura de 10 K- 400 K. Este equipo se pertenece al grupo de Estado Solido de la Universidad de Antioquia.

6 RESULTADOS Y DISCUSION.

6.1 ANÁLISIS DE LA PRODUCCIÓN DE POLVOS Y UN BLANCO POR EL MÉTODO HIDROTHERMAL.

6.1.1 Difracción de Rayos X.

La figura 22 presenta los patrones de difracción de muestras de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ producidas bajo diferentes tratamientos térmicos. Si se compara la muestra S1 con las demás muestras, se observa que los tratamientos térmicos afectan ostensiblemente la cristalinidad del material (la cual esta directamente relacionada con altas temperaturas). Por otro lado, los picos en los difractogramas exhiben asimetrías que indican la existencia de picos que se solapan. Esto indicaría que los picos corresponderían a más de una fase o plano cristalino.

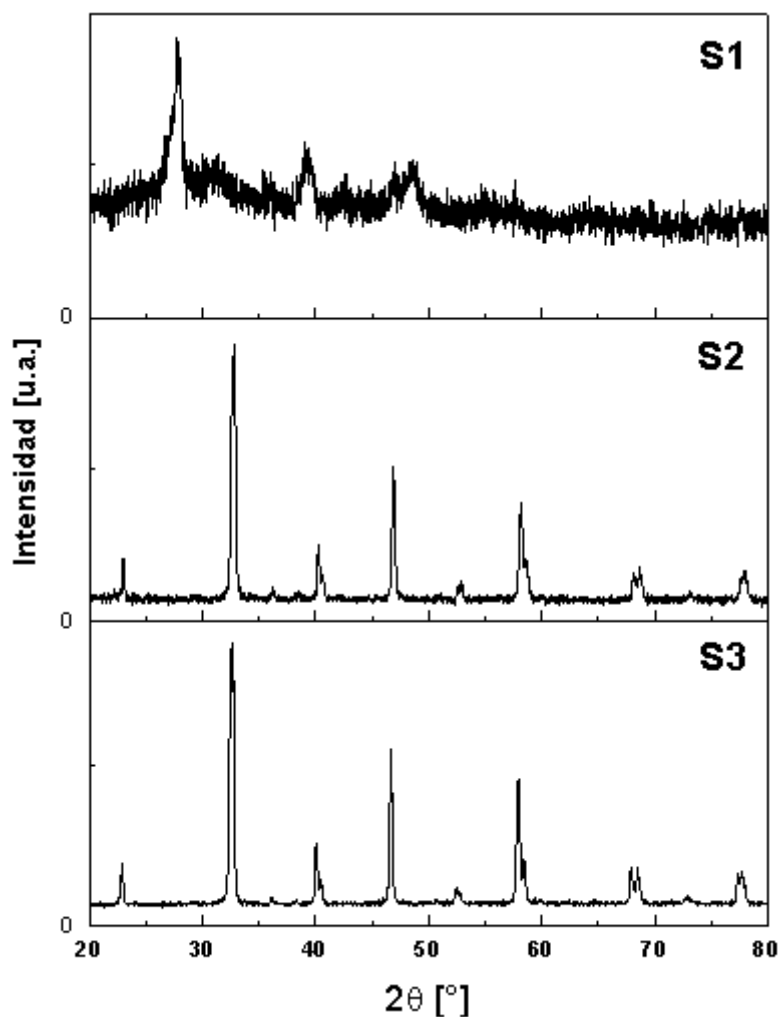


Ilustración 21. Patrones de difracción de las muestras S1, S2 y S3.

Para determinar las características de los picos sobrelapados (posición, ancho e intensidad, entre otras), se desarrolló un procesamiento de señales (este procesamiento de señales fue realizado usando el software Origin, la posterior identificación de picos fue realizada con el software EVA), llevando a cabo algunos ajustes que permitan realizar una deconvolución de picos sobrelapados.

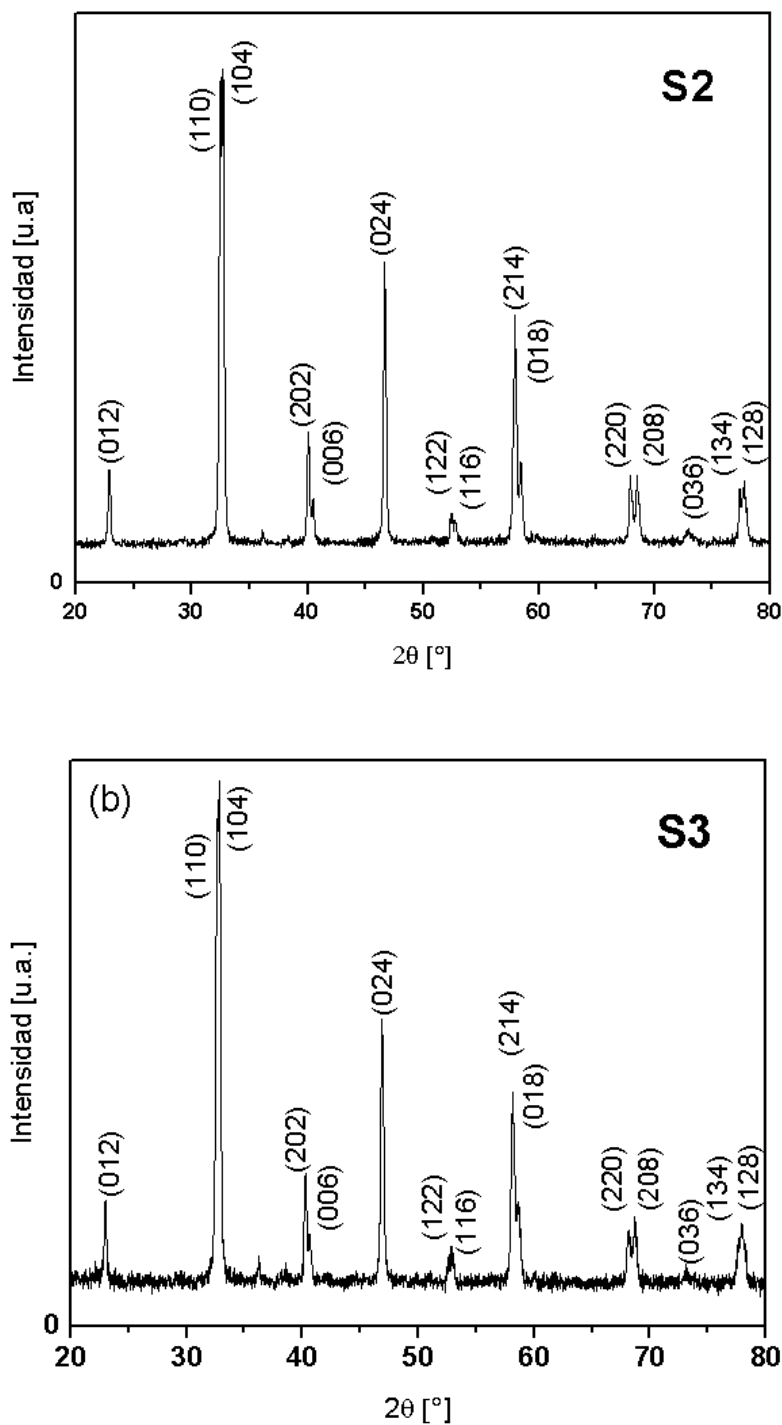


Ilustración 22. Patrones de difracción indexados para las muestras (a) S2 y (b) S3.

Se realizó identificación formal de los materiales estudiados. Tal identificación demuestra que el material corresponde a la carta PDF No. 00-050-0308. En este procedimiento se describe una única fase correspondiente a una estructura romboedral de grupo espacial R-3C (#167). La identificación del material fue desarrollada usando el software EVA y la base de datos (PDF 2) del laboratorio de difracción de rayos-X de la Universidad Nacional de Colombia- Manizales. De tal identificación, es posible indexar los picos de difracción; en la figura, el patrón de difracción indexado es mostrado para el caso de la muestra S2 y en la tabla 9 se enlistan los índices de Miller, posición y FWHM para los picos de las muestras S2 y S3.

De acuerdo con la literatura, las dimensiones cristalinas del material están dentro de la escala nanométrica [105-108]; entonces, es pertinente calcular el tamaño promedio de cristalito el cual es obtenido usando la ecuación de Scherrer: $D = \frac{0,9*\lambda}{\beta*cos\theta}$ donde λ , β y θ representan la longitud de onda de los rayos X, el FWHM del pico más intenso y el ángulo de Bragg de este pico, respectivamente [109]. Para el pico (110), los tamaños de cristalito promedio fueron de 37.2 ± 0.3 nm y 33.8 ± 0.2 nm para las muestras S2 y S3 respectivamente. Se observa en la tabla 9, el corrimiento de los picos hacia valores más altos de 2θ para la muestra S3 con respecto a la muestra S2. Este comportamiento es debido al cambio en la razón de La^{3+}/Sr^{2+} . El menor radio de La^{3+} (103 pm) comparado con el radio de Sr^{2+} (118 pm) genera un decrecimiento de los parámetros de red y por lo tanto un corrimiento hacia ángulos mas altos en la muestra S3. Además, debido a lo anterior S3 exhibe volúmenes más bajos con respecto a S2. Los parámetros de red y el volumen de la celda son mostrados en la tabla 10. La muestra S2 exhibió una mejor cristalinidad que S3, lo que podría implicar que para esta ruta de síntesis el material cristaliza mejor.

Índice de Miller	S2		S3	
	Posición 2θ [°]	FWHM [°]	Posición 2θ [°]	FWHM [°]
0 1 2	22.8765	0.234	22.9881	0.20942
1 1 0	32.47973	0.223	32.627	0.24489
1 0 4	32.70909	0.201	32.8371	0.21994
2 0 2	40,07382	0.22	40.262	0.25742
0 0 6	40.4979	0.2192	40.664	0.26406
0 2 4	46.67946	0.233	46.8907	0.27053
1 2 2	52.43227	0.2327	52.6225	0.2924
1 1 6	52.75641	0.3045	52.9493	0.31613
2 1 4	57.93087	0.3045	58.177	0.33716
0 1 8	58.45656	0.277	58.6635	0.29396
2 2 0	67.92508	0.288	68.1551	0.35141

2 0 8	68.51751	0.363	68.7038	0.40578
0 3 6	72.96577	0.9725	73.1738	0.4821
1 3 4	77.35206	0.1648	77.6182	0.24782
1 2 8	77.7313	0.5006	77.9745	0.54019

Tabla 10. Índices de Miller, posición y FWHM para las muestras S2 y S3, obtenidas aplicando procesamiento de señales.

Muestra	a(Å)	b(Å)	V(Å ³)
S2	5.51±0.01	13.35±0.02	405±2
S3	4.42±0.02	13.31±0.01	262±1

Tabla 11. Parámetros de red y volumen de celda de las muestras S2 y S3.

Concerniente a la cristalinidad, la muestra S2, exhibió una mejor cristalinidad que S3, lo que podría implicar que para esta ruta de síntesis el material cristaliza mejor al ser sometido a 900 °C durante mayor tiempo

6.1.2 Análisis XPS.

Análisis de XPS se realizó para las muestras S1, S2 y S3. Las figuras 4-6 muestran los espectros de alta resolución de O1s, Mn2p, La3d y Sr3d para todas las muestras y la identificación de los picos es presentada en la tabla 11.

Muestras	Elemento	Energía de Enlace (eV)	Descripción.
S1	O1s	531.0	H ₂ O, especies de oxígeno absorbido: O ⁻ , O ₂ ⁻ , O ₂ ²⁻
		532.6	Oxígeno de fenol, alcohol, éter alifático.
	Mn2p	643.5	Mn2p3/2
		644.2	Mn2p3/2
		655.2	Mn2p1/2 - βMnO ₂
		655.9	Mn2p1/2
	La3d	836.6	La3d5/2
		840.1	La3d5/2
		849.0	Satélite que indica Lantano parcialmente reducido.
		853.3	La3d3/2
856.9		La3d3/2	
Sr3d	134.7	Sr3d5/2	
	136.5	Sr3d5/2	
S2	O1s	529.4	Oxígeno en red cristalina, coordinación con Sr
		530.0	O ₂ ⁻ , O ₂ ²⁻ , O ⁻ , CO ₃ ²⁻ (CO ₃) ²⁻
		531.0	H ₂ O, especies de oxígeno adsorbido: O ⁻ , O ₂ ⁻ , O ₂ ²⁻
	Mn2p	640.0	Mn2p3/2
		643.7	Mn2p3/2
		653.6	Mn2p1/2

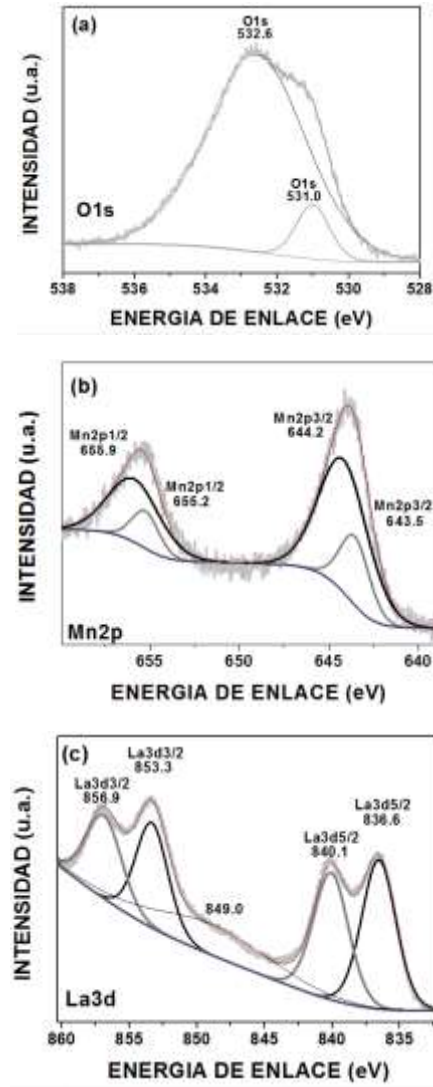
		655.4	Mn2p1/2
	La3d	834.2	La3d5/2
		838.0	La3d5/2
		846.6	La 3d (espectro amplio)
		851.0	La3d3/2
		854.7	La3d3/2
	Sr3d	132.8	Sr3d5/2
		134.4	Sr3d5/2
		134.6	Sr3d3/2
		136.2	Sr3d3/2
S3	O1s	529.7	OH (de La)
		531.0	H ₂ O, especies de oxígeno absorbido: O^- , O_2^- , O_2^{2-} .
	Mn2p	640.5	Mn2p3/2
		644.3	Mn2p3/2
		654.0	Mn2p1/2
		656.0	Mn2p1/2
	La3d	834.5	La3d5/2
		838.2	La3d5/2
		848.4	Satélite.
		851.3	La3d3/2
		855.0	La3d3/2
	Sr3d	132.9	Sr3d5/2
		133.5	Sr3d5/2
134.6		Sr3d3/2	
135.3		Sr3d3/2	

Tabla 12. Energías de enlaces de los espectros XPS para las muestras S1, S2 y S3.

La información correspondiente a la composición porcentual de La3d y Sr3d para S2 y S3 es obtenida de estos espectros y es listada en la tabla 12. De la figura 24 para S1, se puede concluir de la presencia de Sr; sin embargo, la existencia de un solo doblete indica que el Sr no está enlazado con otros elementos [110]; por lo tanto, la sustitución de La por Sr en la red de LaMnO₃ no ocurre. Este resultado es coherente con los resultados presentados en el análisis de DRX, donde la fase de LSMO no es observada. En los casos de S2 y S3, los 2 dobletes de Sr son detectados (figuras 25(d) y 26(d)), dado que tales muestras son sometidas a tratamientos térmicos que les suministran la suficiente energía para cristalizar y producir la sustitución de Sr en los sitios del La. La figura 25 muestra los espectros de alta resolución de S2. En el caso del O1s (figura 25(a)), los 3 picos se ubican en 529.4, 530 y 531 eV, los cual corresponden respectivamente a: Oxígeno incrustado en la red de LSMO (O_{red}) [103, 110-112], oxígeno adsorbido O_2^- , O_2^{2-} , O^- , CO_3^{2-} (CO_3)²⁻ (O_{ads}) [111] y oxígeno de agua adsorbida por la superficie (O_{H_2O}) [90]. En la región de Mn (fig. 24(b), 25(b) y 26(d)), el típico desdoblamiento debido al acople espín-orbita es observado en los dobletes 2p_{3/2} and 2p_{1/2}, separados por 11.7 eV, como es reportado en [89, 91, 93, 94]; además, los 2 dobletes que corresponden a los iones Mn⁴⁺ y Mn³⁺ fueron observados, estando acorde con los valores reportados en la literatura [111-113] con los listados en la tabla 11. Por otro lado, débiles satélites son observados para valores de energía por debajo de los principales picos. Estos satélites podrían atribuirse por pérdidas de energía debido a plasmones [114].

Muestra	% La 3d	%Sr 3p
S2	46.67	53.33
S3	67.48	32.52

Tabla 13. Composición de lantano y estroncio en las muestras S2 y S3.



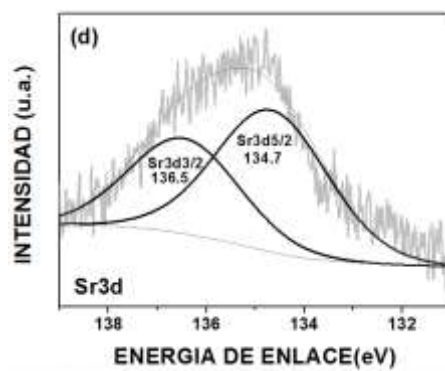


Ilustración 23. XPS de alta resolución de la muestra S1 para a) Oxígeno 1s, b) Manganeso 2p, c) Lantano 3d y d) Estroncio 3d.

Los espectros de XPS para los compuestos de lantano se caracterizan por poseer una gran complejidad. Esta complejidad puede ser debido a fenómenos como la transferencia de carga del átomo ligando al orbital $4f^0$ del átomo ionizado de lantano [115]; asimismo, la presencia de picos satélites debido al desdoblamiento de multipletes adiciona complejidad al espectro [116]. Los espectros de alta resolución que corresponden al La 3d son presentados en fig. 24(c), 25(c) y 26(c). Hay diversas opiniones acerca de la estructura electrónica del La 3d. Esta estructura puede ser causada por la transferencia interatómica del ligando a los orbitales 3d del metal. La mayoría de autores consideran que la estructura de doble pico de cada componente del espín-orbita de La 3d refleja estados con la configuración $3d^9 4f^0 L$ y $3d^9 4f^1 \underline{L}$, donde L denota el ligando de oxígeno y \underline{L} denota un hueco [117]. Teterin et al. [118] propuso que hay una profunda influencia de los procesos electrónicos secundarios acompañando la fotoemisión, tales como procesos *shake-up/down* y efectos dinámicos en el comportamiento de fotoemisión de La [119]. Para este caso se exhibe un doble desdoblamiento debido al acople spin orbita, y un quinto pico de mediana energía debido a un satélite (La parcialmente reducido para S1 o plasmones [180] para las otras 2 muestras); los 2 desdoblamientos tienen una separación de alrededor de 16.8 eV como es reportado en [104, 111, 120, 121]; además, se observa que los picos satisfacen los valores reportados en la literatura y estos son incluidos en la tabla 11 [104, 113, 121, 122].

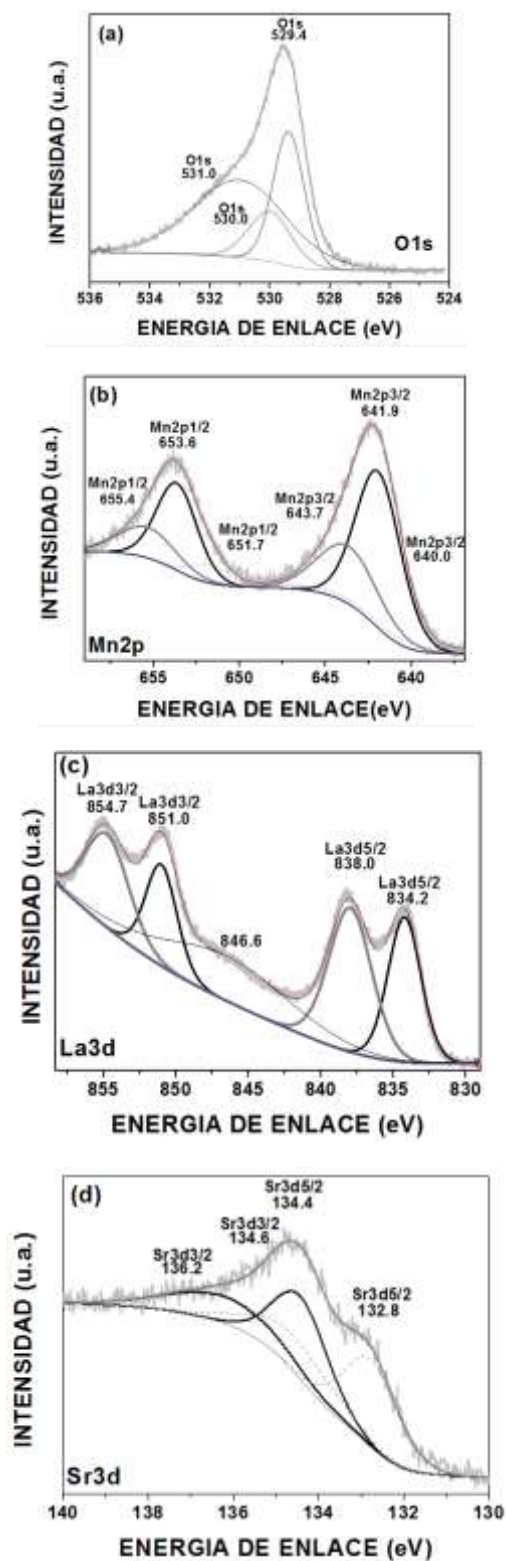


Ilustración 24. XPS de alta resolución de la muestra S2 para a) Oxígeno 1s, b) Manganeso 2p, c) Lantano 3d y d) Estroncio 3d.

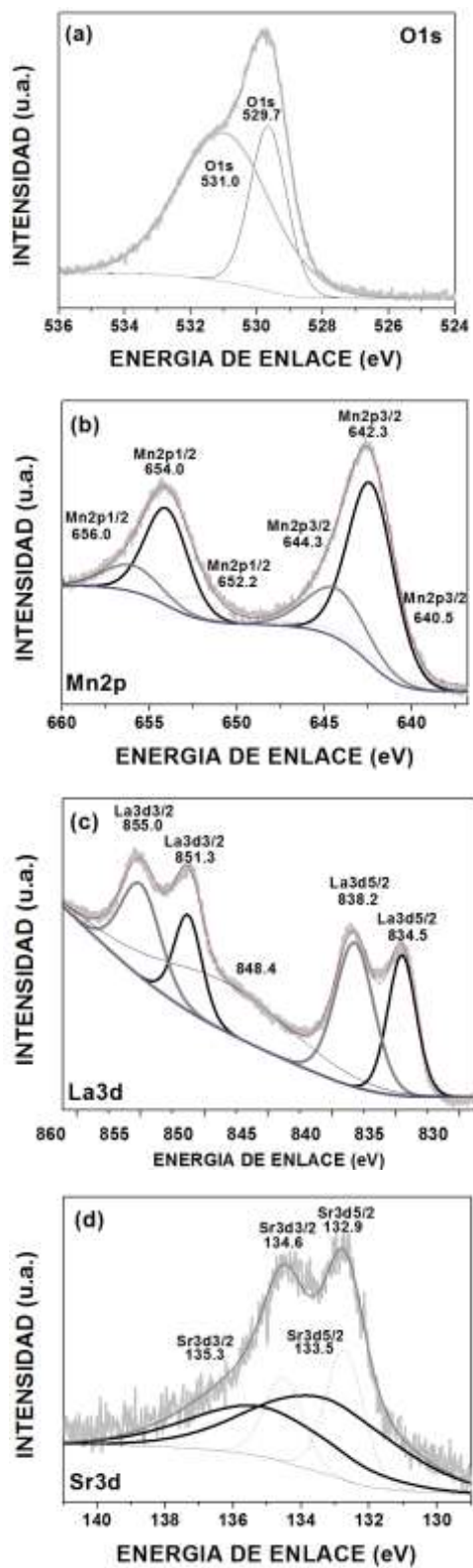


Ilustración 25. XPS de alta resolución de la muestra S3 para a) Oxígeno 1s, b) Manganese 2p, c) Lantano 3d y d) Estroncio 3d.

Para el caso de los espectros de alta resolución de Sr, el desdoblamiento de espín-orbita $3d_{(5/2 - 3/2)}$ es identificado, exhibiendo una separación de 1.79 eV [104, 121]; además, los picos de Sr $3d_{3/2}$ y Sr $3d_{5/2}$ son localizados en 134.63 eV y 132.84 eV respectivamente [122].

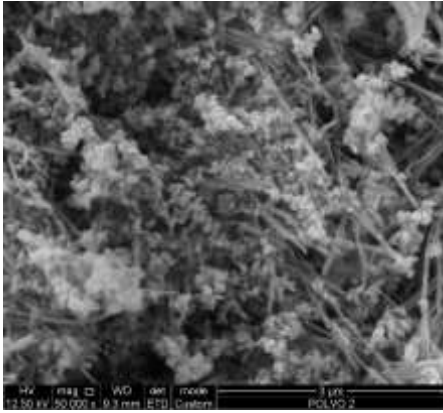
De los resultados presentados en la tabla 12, se observó que la muestra S3, la sometida a 5 rampas de temperatura exhibió una estequiometría más similar ($x \approx 0.325$) a la deseada ($x=0.3$), comparada a S3 que alcanza un valor de $x=0.53$. Estos resultados están en concordancia con los análisis de DRX, ya que la muestra S3 exhibe un menor volumen debido a la disminución de concentración de Sr^{2+} .

La concentración de Mn^{4+} juega un papel vital en la estabilización de la fase romboedral y a su vez la formación de Mn^{4+} en la manganita es altamente influenciada por la temperatura de calcinación y la atmósfera [125]. En LSMO, como en todas las manganitas de valencia mixta, los iones de Mn exhiben 2 valencias diferentes: Mn^{3+} y Mn^{4+} . Sin embargo, también hay más oxígeno con la presencia de Mn^{4+} . El incremento de ion de oxígeno puede causar el cambio de $2 Mn^{3+}$ a Mn^{4+} , de acuerdo al balance de valencias [127].

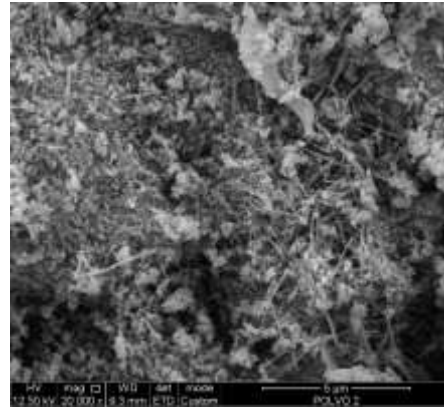
En los difractogramas hay un movimiento hacia altos ángulos para los picos de S3 con respecto a S2, este resultado sugiere que el tamaño promedio de los iones en S3 es menor que el tamaño promedio de los iones en S2. Para la muestra S3 se encontró una mayor concentración de La^{3+} con respecto a S2 (por lo tanto una mayor concentración de Mn^{3+}) en detrimento de la concentración de Sr^{2+} (lo que a su vez disminuye la concentración de Mn^{4+}), en si esto concuerda con el hecho de que la diferencia de los radios iónicos de La^{3+} y Sr^{2+} (103.0 pm y 118.0 pm, respectivamente) es mayor a la diferencia de radios iónicos de Mn^{3+} y Mn^{4+} (78.5 pm y 68.0 pm [126], respectivamente) y por lo tanto para menores radios iónicos (muestra S3) los ángulos de los picos son mayores.

6.1.3 Análisis Microscopía Electrónica de Barrido.

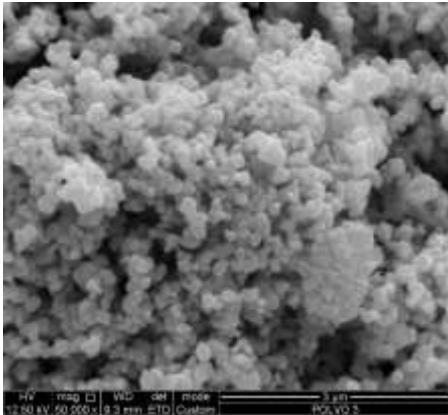
La figura 27 presenta las micrografías MEB de S1, S2 y S3 a 2 aumentos. Se observa la influencia de los tratamientos térmicos en la morfología de las muestras, especialmente en el caso de la muestra S1. Esta muestra exhibe una microestructura con tamaños heterogéneos y formas de barras y aglomeraciones de coliflores de muy pequeño tamaño de partícula. Por ejemplo, en la literatura, existen reportes de formación de barras en la producción de LSMO por medio del método hidrotermal. Según estos reportes estas barras están principalmente compuestas de La y $La(OH)_3$ [128]. Otros autores han reportado la formación de estas nanobarras en polvos de manganitas [129]. Otros autores han reportado la formación de diferentes estructuras que pueden estar directamente relacionadas al carácter amorfo de estas muestras (como es mostrado en la figura 22), dado que no se ha dado la formación de LSMO y en concordancia con los resultados de XPS donde no se encontraron enlaces de Sr.



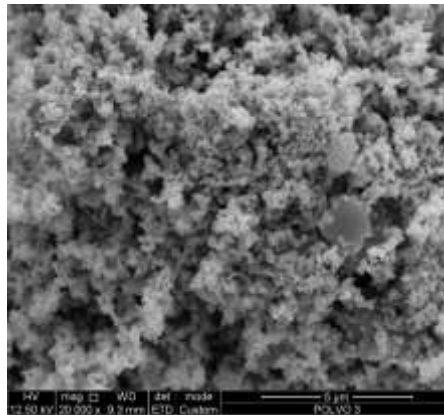
(a)



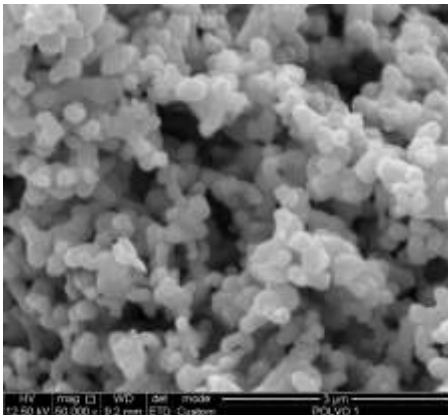
(b)



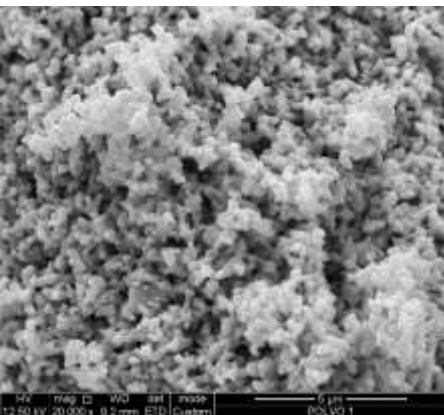
(c)



(d)



(e)



(f)

Ilustración 26. Imágenes MEB de las muestras a dos aumentos: (a) y (b) para S1, (c) y (d) para S2, (e) y (f) para S3.

En contraste, en el caso de las muestras S2 y S3, no hay una diferencia significativa en la morfología. Estas muestras exhibieron morfología con un tamaño de partícula homogéneo distribuido en aglomerados; sin embargo, hay diferencia en el tamaño promedio de partícula (S3 exhibe tamaños de partícula mas grandes que S2). S2 y S3 presentan tamaños de grano mayores que S1. De acuerdo a la literatura, principalmente esto es debido a que el

tratamiento térmico induce la aglomeración de los granos más pequeños en granos más grandes. Este comportamiento es atribuido a que los tratamientos térmicos involucran disolución de bordes de grano, resultando en tamaños de grano más grandes [130]. La aglomeración de partículas puede ser explicada como una manera común de minimizar la energía libre de superficie [131]. El cambio extremo en la morfología es debido al cambio estructural cuando el tratamiento térmico es aplicado.

6.1.4 Propiedades Magnéticas.

La figura 28 muestra la dependencia de la magnetización con respecto a la temperatura para las muestras S1, S2 y S3. En la figura 28(a), la muestra no exhibe comportamiento ferromagnético. Esto posiblemente es debido a que la fase ferromagnética de LSMO aun no ha sido formada, y esta de acuerdo a los resultados de DRX y resultados de XPS. Las muestras sometidas a tratamientos térmicos, S2 y S3, presentan una transición magnética de un estado paramagnético a un estado ferromagnético en la temperatura de Curie T_C , de acuerdo a las figuras 28(b) y (c). Estas figuras ilustran la dependencia de la magnetización en función de la temperatura para los casos de FC y ZFC medidas a 100 Oe. Para las muestras S2 y S3, las T_C de 339.11 K y 363.77 K respectivamente fueron determinadas en el punto en que dM/dT tienen un mínimo. Muchos investigadores se han enfocado en $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, el cual es el material que muestra la temperatura de Curie mas alta entre la familia de las manganitas $T_C \sim 369$ K [132]. La muestra S3 exhibe una estequiometría similar ($x \sim 0.325$) y también presenta una T_C cercana a la reportada. La diferencia en la T_C para los materiales en bulto y en polvo es debida principalmente al tamaño de partícula, el cual incrementa los efectos de superficie, reduciendo T_C [133].

Por otro lado, de acuerdo a la literatura, T_C incrementa a medida que el tamaño de partícula disminuye. En nuestros resultados, S3 exhibe una T_C mas grande y un tamaño de partícula mas bajo (tamaño de cristalito), contrario a S2. De acuerdo a Dutta [134], las propiedades de magnetotransporte de las manganitas son muy dependientes al ángulo de enlace de Mn-O-Mn y a la longitud de enlace de Mn-O. El incremento de T_C a medida que el tamaño de cristalito disminuye es debido a que los ángulos de Mn-O-Mn disminuyen al aumentar el tamaño de cristalito, disminuyendo el doble intercambio y por lo tanto el carácter ferromagnético de la muestra [135].

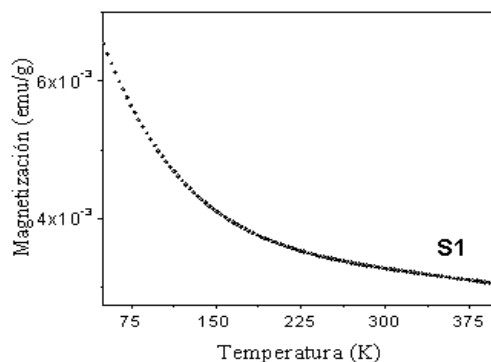


Ilustración 27. Magnetización en función de la temperatura para la muestra S1 después de ser enfriada sin aplicar campo magnético (ZFC).

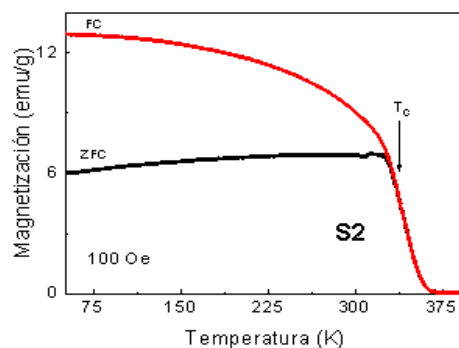


Ilustración 28. Magnetización en función de la temperatura para la muestra S2 después de ser enfriada sin aplicar campo magnético (ZFC) y magnetización con respecto a la temperatura después de ser enfriada con un campo magnético aplicado de 100 Oe (FC), para ambos casos al ser calentada la muestra se les aplico un campo magnético de 100 Oe.

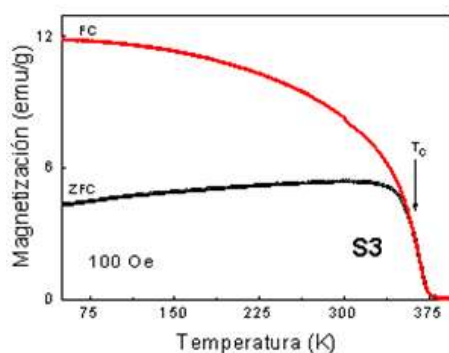


Ilustración 29. Magnetización con respecto a la temperatura para la muestra S2 después de ser enfriada sin aplicar campo magnético (ZFC) y magnetización con respecto a la temperatura después de ser enfriada con un campo magnético aplicado de 100 Oe (FC), para ambos casos al ser calentada la muestra se les aplico un campo magnético de 100 Oe.

La figura 31 presenta la evolución de curvas isotermas de magnetización en función del campo aplicado para las muestras S2 y S3 medida a diferentes temperaturas. Por debajo de 300 K, la magnetización aumenta bruscamente al aplicársele un campo magnético, indicando la presencia de comportamiento ferromagnético. Los datos indican que la magnetización decrece continuamente al incrementar la temperatura, esto es debido a la agitación térmica, la orientación de los espines, incrementándose la entropía del sistema [136]. Después de 300 K, la magnetización comienza a caer a valores muy pequeños en los cuales la manganita tiene un comportamiento paramagnético. Es claro que las curvas de magnetización versus campo magnético poseen ciclos de histéresis con pequeña área y bajo campo coercitivo como es mostrado en la tabla 6. Estos bajos valores de campo coercitivo son posiblemente debido a la existencia de granos nanométricos en el estado superparamagnético.

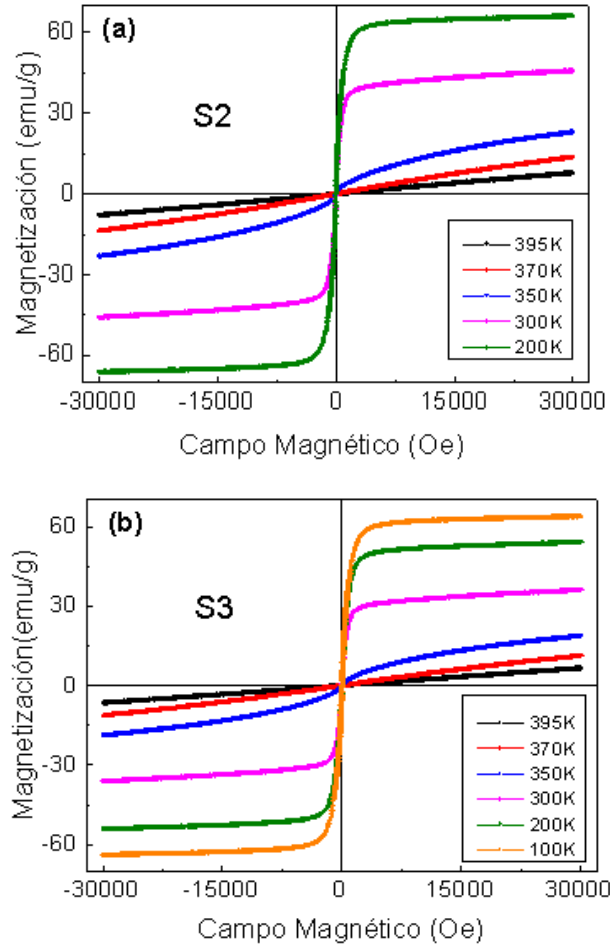


Ilustración 30. Ciclos de histéresis a diferentes temperaturas para a) S2 y b) S3.

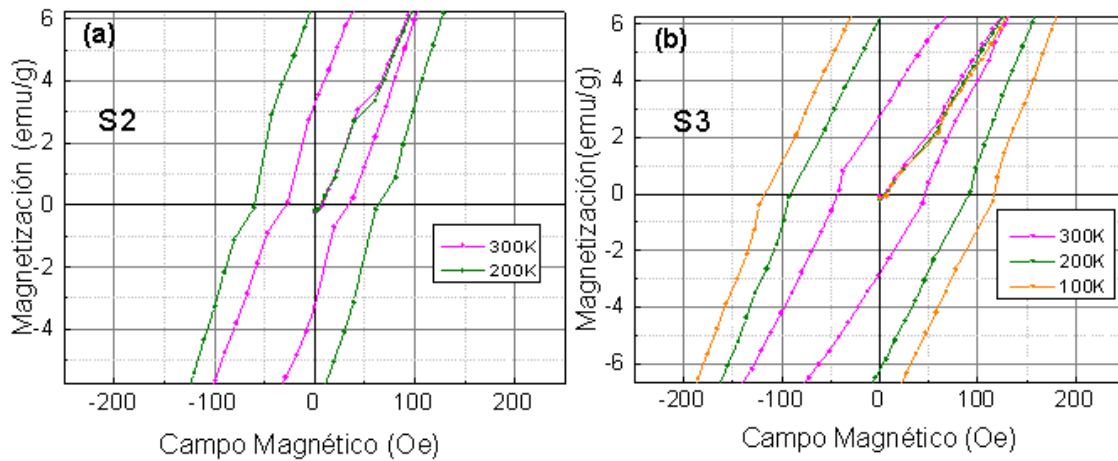


Ilustración 31. Ciclos de histéresis a menor escala para: a) S2 medidos 300 K y 200 K, b) S3 medidos 300 K, 200 K y 100 K.

Temperatura (K)	Magnetización de Saturación (emu/g)		Campo Coercitivo (Oe)	
	S2	S3	S2	S3
100	X	63.94	X	116.49
200	66.07	54.11	63.06	91.86
300	45.17	35.62	34.73	45.99

Tabla 14. Magnetización de Saturación y Campo Coercitivo de las muestras S2 y S3.

6.2 ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS EN FORMA DE PELÍCULAS DELGADAS Y LAS BICAPAS CRECIDAS PULVERIZACIÓN CATÓDICA.

6.2.1 Difracción de Rayos X.

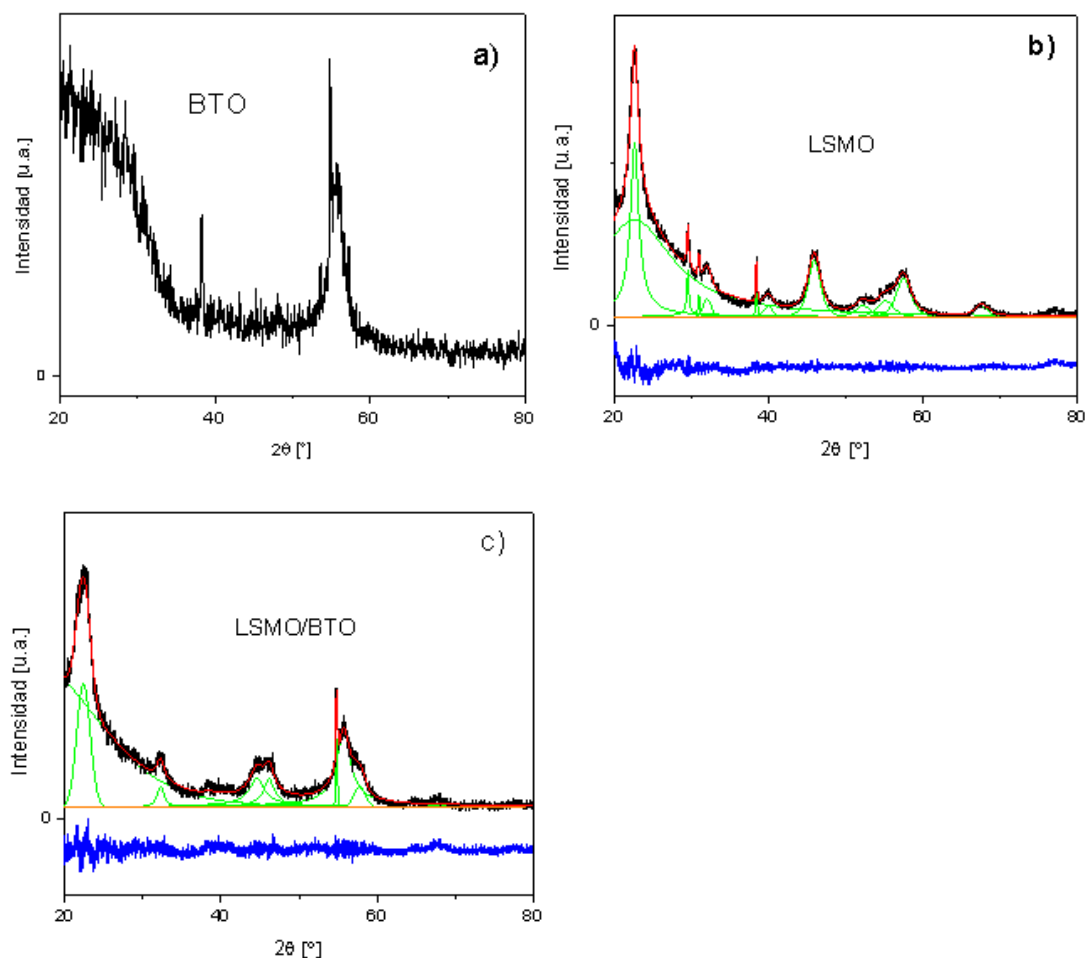


Ilustración 32. Difractogramas de películas delgadas producidas con blancos AJA de (a) BaTiO₃ a temperatura in-situ de 700°C, (b) La_{0.75}Sr_{0.25}MnO₃, a temperatura In-situ de 700°C y (c) bicapa La_{0.75}Sr_{0.25}MnO₃ /BaTiO₃, a temperatura In-situ de 700°C.

Se crecieron películas delgadas de BaTiO_3 y $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ con una temperatura de crecimiento de $700\text{ }^\circ\text{C}$. En las figuras 33(a) y 33(b) se muestran los resultados de difracción de rayos X para las monocapas de BaTiO_3 y $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ respectivamente. Para el caso del BaTiO_3 , los análisis de difracción de rayos x mostraron la existencia de una fase amorfa por la presencia de un hombro a ángulos menores de 40° y la aparición de un pico en $2\theta=55^\circ$, el cual corresponde al sustrato de Si (100) [139]. La literatura [80] reporta una fase amorfa similar para películas de BaTiO_3 depositadas sobre vidrio, por la técnica de pulverización catódica a temperatura ambiente.

En $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$, empleando un blanco comercial (AJA) de $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ (Fig. 33(b)), se observó una fase amorfa, de acuerdo con el fondo abultado del difractograma. En esta figura se pueden identificar fases cristalinas de $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ y posibles impurezas, las cuales son descritas en la tabla 14. La distinción de estas fases se facilitó mediante una deconvolución de picos. En la literatura se reporta la producción de este material por la técnica de pulverización catódica; Ranjan Sahu [141] publicó un trabajo que presenta la producción y caracterización de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ por esta técnica, centrándose específicamente en la influencia de la temperatura del sustrato. Se puede observar en este trabajo, que el hecho de incrementar la temperatura del sustrato no asegura el aumento de la cristalinidad del material, ya que el ensanchamiento de los picos del difractograma inicialmente disminuye cuando la temperatura del sustrato es de 650°C y luego incrementa cuando esta temperatura aumenta a 750°C . Por esta razón, se debería pensar en otra alternativa para incrementar la cristalinidad, como por ejemplo, un proceso de recocido ex-situ de la muestra recubierta, como se presentará más adelante. Esta falta de cristalinidad y diversidad de fases también se puede observar en la bicapa de $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$ bajo las mismas condiciones; se llevó a cabo además la respectiva descomposición de picos para poder distinguir la fase amorfa del $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$, BaTiO_3 y posibles impurezas (Figura 33(c)). La lista de fases presentes se muestra en la tabla 14. Al igual que en la monocapa de $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ la diversidad de fases en la película delgada de $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$, se debe a que la movilidad de los átomos adsorbidos no es suficiente para que exista la agrupación y la nucleación del compuesto [142].

Sistema	Ángulos de Dispersión.	Compuesto
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ in situ $700\text{ }^\circ\text{C}$ (Blanco AJA)	22.688(3), 39.97(4), 57.47(5), 67.59(5)	$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ [143,144]
	29.573(8)	SrO [145]
	30.99(1), 32.08(3)	$\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ [146]
	38.443(9)	$\alpha\text{-MnO}_2$ [147], $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ [146], $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ [148].
	45.93(1)	SrMnO_3 [149], $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ [150]
	52.2(2)	LaMnO_3 [151]
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3 / \text{BaTiO}_3$ tratamiento in situ $700\text{ }^\circ\text{C}$.	22.435(7), 32.299(0), 38.46579(0), 46.17(5)	BTO [152]
	40.35051(0)	$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ [143-144]

	45.60(7)	α - Mn_2O_3 [148], Brookita- TiO_2 [153], λ - MnO_2 [154]
	54.808(8)	Si[139], α - Mn_2O_3 [148], BaO_2 [155], BaO [155], Brookita- TiO_2 [153], Rutilo- TiO_2 [156]
	55.71(3)	γ - Mn_2O_3 [146], La_2O_3 [157]
	587.73(5)	Rutilo- TiO_2 [156], SrMnO_3 [149], La_2O_3 [157], BaMnO_3 [158], Ti[159]

Tabla 15. Distinción de posibles fases cristalinas en películas delgadas producidas con blancos AJA de $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ y de bicapa de $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$, a temperatura de crecimiento de 700°C .

Muestra	Porcentaje Amorfo (%)
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ a temperatura de crecimiento de 700°C	57.69
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3 / \text{BaTiO}_3$ temperatura de crecimiento 700°C	51.23
B1-20-50-800	8.15
B2-20-50-800	7.49
B2-20-50-700	18.26
B2-20-50-660	57.91

Tabla 16. Porcentaje % amorfo en películas delgadas de $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ y con el blanco fabricado $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ en Colombia.

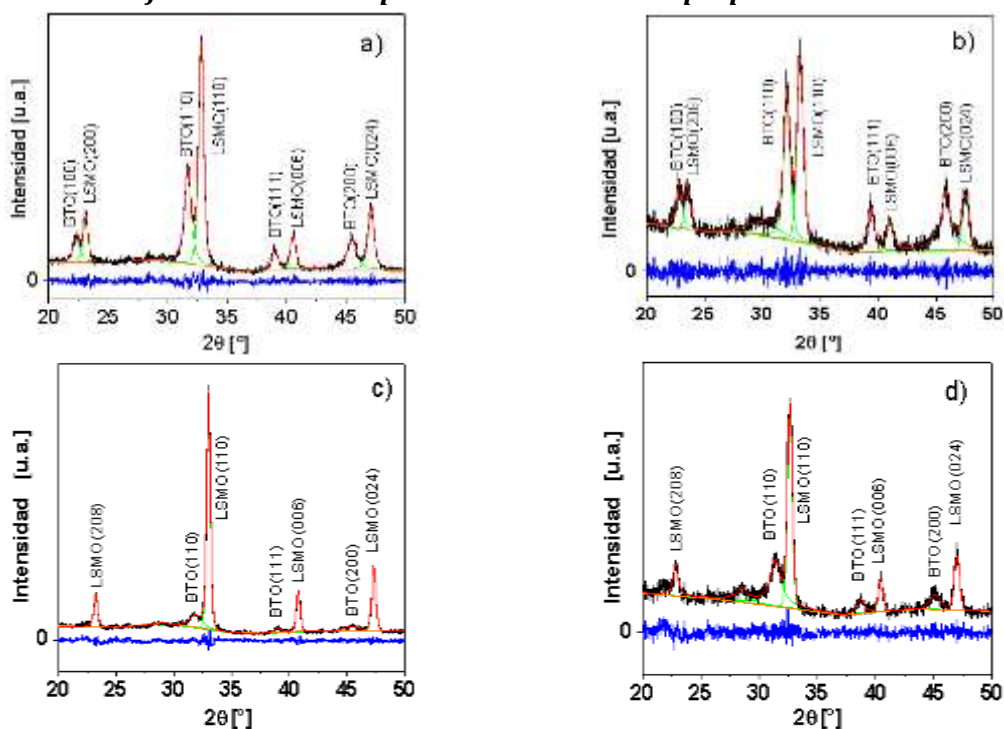
Como se observa en la tabla 15, el porcentaje de fase amorfa es mayor del 50 % tanto en la monocapa de $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ como en la bicapa de $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$, a temperatura de crecimiento de 700°C . Teniendo en cuenta estos resultados, se decidió aplicar tratamientos térmicos ex-situ (recocido) con el fin de alcanzar la cristalinidad requerida en el material, para así también mejorar sus propiedades magnéticas (estos tratamientos térmicos ex-situ son descritos en descripción experimental). Además, se varió el espesor de las capas de LSMO, para determinar la influencia de este parámetro en las propiedades estructurales, morfológicas y magnéticas de los materiales. A partir de este procedimiento, se concluyó que el BaTiO_3 definitivamente cristaliza a una temperatura de 660°C . La tabla 16 muestra la estructura, parámetros de red, % de fase y volumen de la celda unidad para las bicapas de LSMO/BTO, obtenidos por dos métodos: Rietveld y la descomposición de los picos. No se observaron cambios significativos en los parámetros encontrados por medio de las 2 metodologías.

Según la calidad de los difractogramas estos se analizaron por 2 metodologías: 1) El ajuste con funciones que son convoluciones de gaussianas y lorentzianas; 2) la aplicación del método de Rietveld. Para los casos de B2-20-50-700 y B2-20-50-660 no fue posible realizar los refinamientos Rietveld debido a la baja calidad de los difractogramas. Para el caso de B2-20-50-660 los parámetros que corresponden a BTO no fueron hallados debido a que solo con las 2 dispersiones encontradas no es posible. Para los refinamientos Rietveld la estequiometría de LSMO es $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$.

En la figura 34 se presentan los difractogramas de 8 muestras de bicapas de LSMO/BTO, crecidas con el blanco comercial (Fig. 34 (a) y (b)) y blanco fabricado (Fig. 34 (c) - (h)). En todos los difractogramas se pueden observar los picos correspondientes a la películas de

LSMO; por otro lado en la mayoría de los difractogramas se pueden identificar picos de BTO, exceptuando las muestras B2-50-50-700 (figura 34(e)) y B2-50-50-660 (figura 34(g)). Se puede observar que con ambos blancos, se produjeron películas cristalinas de LSMO y que se pudieron identificar los mismos planos cristalográficos. Esto es una prueba de que el blanco fabricado es adecuado para el crecimiento de las películas de LSMO; además, no se observan variaciones significativas de los parámetros de red. Solo para el caso de las muestra depositada con el blanco propio (B2) a un espesor de 50 nm, se puede observar un cambio a una estructura ortorrómbica en el BaTiO_3 , contrastando con la habitual estructura de tetragonal de las otras muestras; pese a lo anterior, los parámetros de red de esta estructura ortorrómbica no varían con respecto a los parámetros de la red tetragonal hallada en las otras muestras. Por otro lado, a continuación se analizará la influencia de parámetros como temperatura ex-situ y espesores de las capas de LSMO en las propiedades estructurales de las bicapas.

6.2.1.1 Influencia de la temperatura ex-situ en las propiedades estructurales.



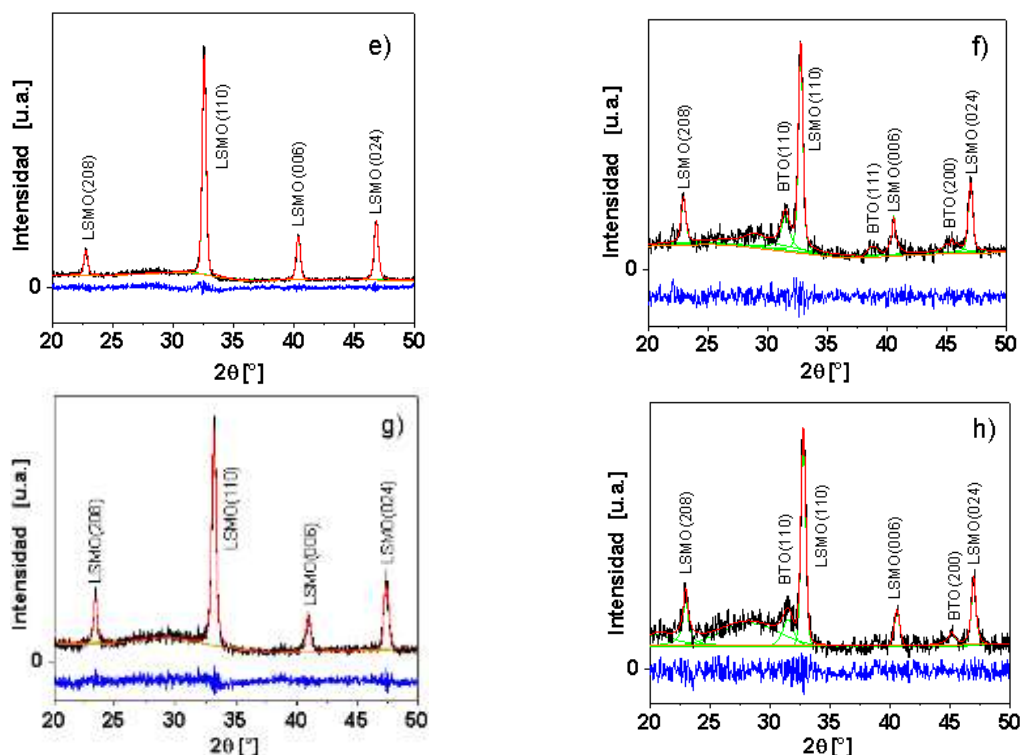


Ilustración 33. Difractogramas de bicapas de (a) $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3(50\text{nm})/\text{BaTiO}_3(50\text{nm})$, (B1-50-50-800), (b) $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3(20\text{nm})/\text{BaTiO}_3(50\text{nm})$, a 800°C (B1-20-50-800), (c) $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3(50\text{nm})/\text{BaTiO}_3(50\text{nm})$, a 800°C (B2-50-50-800), (d) $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3(20\text{nm})/\text{BaTiO}_3(50\text{nm})$, a 800°C (B2-20-50-800), (e) $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3(50\text{nm})/\text{BaTiO}_3(50\text{nm})$ a 700°C (B2-50-50-700), (f) $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3(20\text{nm})/\text{BaTiO}_3(50\text{nm})$, a 700°C (B2-20-50-700), (g) $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3(50\text{nm})/\text{BaTiO}_3(50\text{nm})$, a 660°C (B2-50-50-660), (h) $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3(20\text{nm})/\text{BaTiO}_3(50\text{nm})$, a 660°C (B2-20-50-660).

En las muestras B2-20-50-800, B2-20-50-700, B2-20-50-660, presentadas en las figuras 31(d), (f) y (h), respectivamente, de acuerdo a los porcentajes de fase amorfa presentados en la tabla 15, se puede observar que, a medida que disminuyó la temperatura ex-situ, el porcentaje de fase amorfa incrementó. A bajas temperaturas, no se incorpora suficiente oxígeno para la formación de compuesto LSMO, incluso en ambiente de aire. Estas fases tienen altos estados de oxidación para los iones de manganeso, Mn^{3+} y Mn^{4+} . El incremento de la temperatura ex-situ ayuda a la incorporación de oxígeno y por ende, a la formación de la fase de manganita cristalina y a la disminución de la fase amorfa. Se puede observar además que, al aumentar la temperatura ex-situ, disminuye el volumen de la celda unidad de LSMO (de 365 \AA^3 a 344.2 \AA^3 , para temperaturas de 660°C a 800°C). Esto se debe a que, al incrementar el oxígeno en la estructura del compuesto, el estado de oxidación de los iones de manganeso aumenta (Mn^{3+} y Mn^{4+}), lo que hace que el radio promedio de los iones de manganeso disminuya [160].

6.2.1.2 Influencia del espesor de la capa de LSMO en las propiedades estructurales.

Los difractogramas presentados en la figura 34 muestran las bicapas de LSMO/BTO, no solo variando la temperatura ex-situ, sino también para dos espesores diferentes de la capa de $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$: Las figuras 34 (c), (e) y (g) pertenecen a bicapas con películas de $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ de 50nm, mientras que (ii) las figuras 34 (d), (f) y (h) pertenecen a bicapas con películas de $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ de 20 nm. Al disminuir el espesor de la bicapa de LSMO, de 50 nm a 20 nm, los picos del BTO son más visibles. Esto se debe a que, por un lado, existen menos planos cristalográficos de $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$, produciendo interferencia constructiva, generándose picos menos intensos. Por otro lado, si la película de $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ tiene menor espesor, produce menor apantallamiento a los rayos x provenientes del BTO; sin embargo, al disminuir la temperatura ex-situ de ambas fases, BTO y $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ disminuyen su intensidad, siendo más visible este aspecto en el BTO, que, como se mencionó antes cristaliza a temperaturas por encima de 660°C , mientras que se reporta que el LSMO cristaliza a 650°C [161], sin presentar otras fases.

Muestra	Rietveld			Descomposición de Picos.	
	Estructura LSMO (Å)	Estructura BTO (Å)	Volumen (Å ³)	Estructura LSMO (Å)	Estructura BTO (Å)
B1-50-50-800	Hexagonal (R-3 c) a=b=5.458(2) c=13.317(8)	Tetragonal (P 4 m m) a=b=3.998(2) c=4.017(5)	LSMO: V=343.60(4) BTO: V=64.2(1)	Hexagonal. a = b = 5.45056(3) c = 13.256(8)	Tetragonal. a = b = 3.976(2) c = 4.000(3)
B1-20-50-800	Hexagonal (R-3 c) a=b=5.450 (6) c= 13.26(2)	Tetragonal (P 4 m m) a=b=3.945(4) c=3.957(9)	LSMO: V=341.1(6) BTO: V=61.56(3)	Hexagonal. a = b = 5.3881(1) c = 12.91(2)	Tetragonal. a = b = 3.909(2) c = 4.241(4)
B2-50-50-800	Hexagonal (R-3 c) a=b=5.443 (1) c=13.412 (5)	Ortorrómbica (P m m 2) a=3.88(2) b=4.04(2) c=3.97(2)	LSMO: V=344.2(2) BTO: V=62.3(4)	Hexagonal. a = b = 5.42482(2) c = 13.166(7)	Ortorrómbica. a = 3.9935(9) b = 3.937(7) c = 4.07(2)
B2-20-50-800	Hexagonal (R-3 c) a=b=5.465 (2) c=13.462 (9)	Tetragonal (P 4 m m) a=b=4.007(4) c=4.037(8)	LSMO: V=348.19(7) BTO: V=64.82(7)	Hexagonal. a = b = 5.48204(8) c = 13.53(2)	Tetragonal. a = b = 4.0182(8) c = 4.026(4)
B2-50-50-700	Hexagonal (R-3 c) a=b=5.88 (3) c=12.03 (9)	-	V=360.229(0)	Hexagonal. a = b = 5.49454(3) c = 13.599(3)	-
B2-20-50-700				Hexagonal. a = b =	Tetragonal. a = b =

	-	-	-	5.46412(9) c = 13.44(2)	3.9940(9) c = 4.03(1)
B2-50-50-660	a=b=6.26 (8) c=10.8 (1)	-	V=365(3)	Hexagonal. a = b = 5.34860(5) c = 13.240(9)	-
B2-20-50-660	-	-	-	Hexagonal. a = b = 5.4607(1) c = 13.4(2)	-

Tabla 17. Estructura, parámetros de red, % de fase y volumen de la celda unidad para las bicapas de LSMO/BTO, obtenidos por dos metodologías: Rietveld y la descomposición de los picos. Para los casos de B2-50-50-700 y B2-50-50-660 las dispersiones de BTO no fueron observadas.

6.2.2 Microscopía de Fuerza Atómica.

En la figura 35 se presentan las micrografías de las bicapas depositadas variando el espesor de la capa de LSMO y la temperatura del tratamiento térmico.

Las figuras 35 (a) representa la micrografía de la muestra B1-50-50-800, en donde se presentan granos de tamaños más o menos de tamaño uniforme, esta uniformidad es coherente con el valor de la desviación estándar, es la muestra con mayor uniformidad.

La figura 35 (b) incluye la micrografía de la muestra B1-20-50-800, en contraste con la muestra anterior los tamaños de grano son mas grandes y no se presenta una uniformidad en los tamaños de grano.

La figura 35 (c) incluye la micrografía de la muestra B2-50-50-800, para este caso la deposición de la manganita fue realizada con el blanco fabricado en Colombia, comparándose con la bicapa B1-50-50-800 (para este caso el blanco de la manganita, es la el blanco por AJA), se puede observar que para el caso de B2-50-50-800 los tamaños de grano no son tan uniformes.

La figura 35 (d) incluye la micrografía de la muestra B2-20-50-800, comparándose con la muestra B1-20-50-800, para el caso de la muestra B2-20-50-800 se observa una mayor uniformidad, el tamaño de grano es mas pequeño. Si se compara esta muestra con la muestra B2-50-50-800, la muestra B2-20-50-800 presenta una mayor uniformidad en tamaño de grano y los granos no son tan circulares.

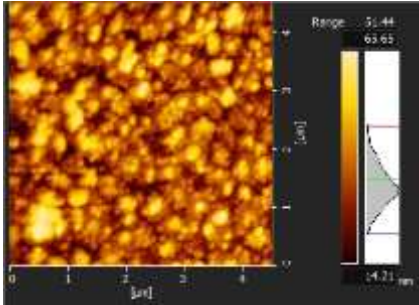
Las figuras 35 (e) y (f) incluyen la micrografía de la muestra B2-50-50-700 a aumentos de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ y $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ respectivamente, se observan ciertas zonas en que los granos tienden a aglomerarse.

La figura 35 (g) incluye la micrografía de la muestra B2-20-50-700, se observa menor uniformidad en los tamaños de grano.

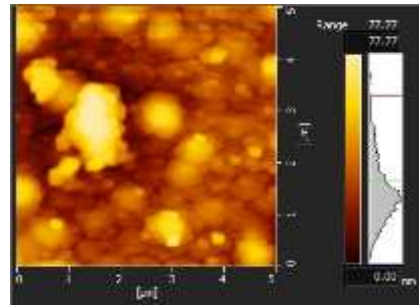
Las figuras 35 (h) e (i) incluyen la micrografía de la muestra B2-50-50-660 a aumentos de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ y $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ respectivamente, se observan granos separados a distancias aproximadas de 7 micras.

La figura 35 (j) incluye la micrografía de la muestra B2-20-50-660, presenta una mayor uniformidad en los tamaños de grano, y en contraste con la muestra anterior no están tan ampliamente separados.

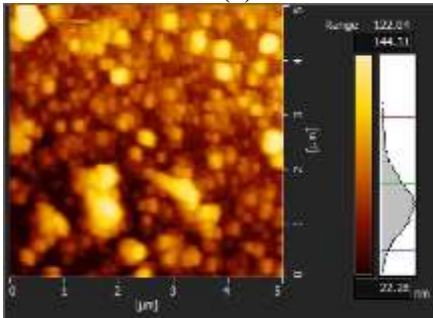
La figura 35 (k) incluye la micrografía de la bicapa $\text{BaTiO}_3/\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$, a temperatura In-situ de 700°C , presenta diminutos granos del orden de 70 nm y con una gran uniformidad de tamaño de grano. Se observa una gran agujero.



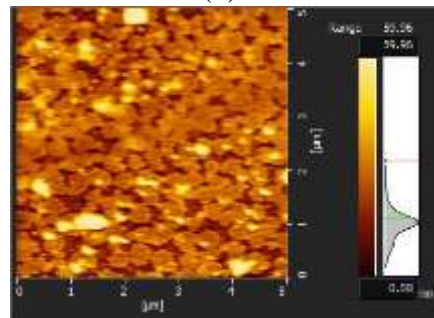
(a)



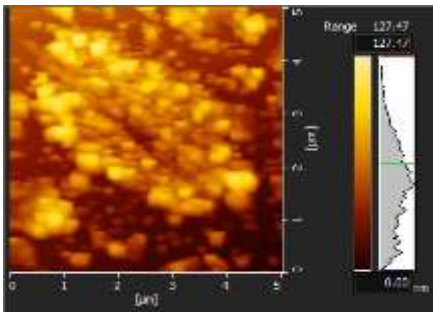
(b)



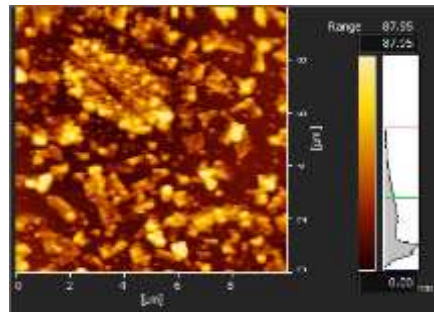
(c)



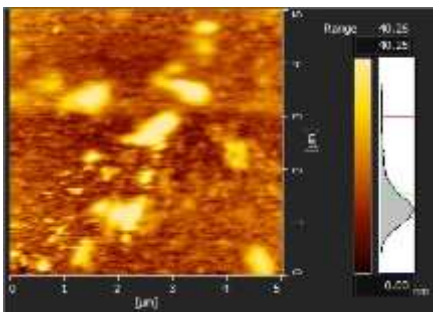
(d)



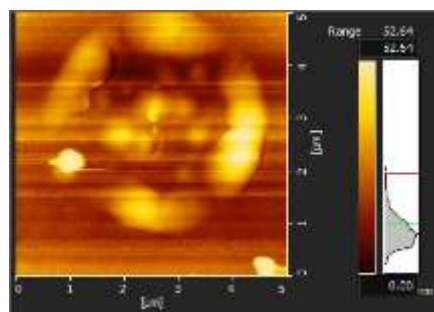
(e)



(f)



(g)



(h)

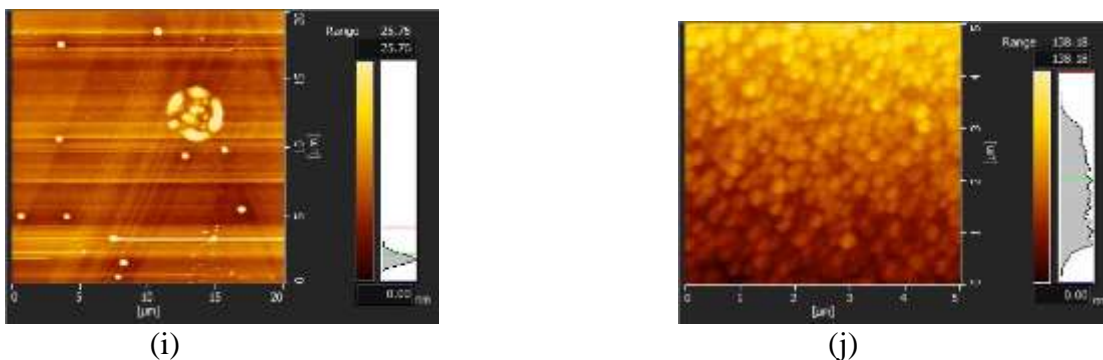


Ilustración 34. Micrografías MFA de (a) B1-50-50-800 ($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$) (b) B1-20-50-800 ($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$) (c) B2-50-50-800 ($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$) (d) B2-20-50-800 ($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$) (e) B2-50-50-700 ($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$) (f) B2-50-50-700 ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) (g) B2-20-50-700 ($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$) (h) B2-50-50-660 ($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$) (i) B2-50-50-660 ($20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$) (j) B2-20-50-660 ($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$).

Muestra	Rugosidad (nm)	Tamaño de Grano (nm)
B1-50-50-800 (figura 35 (a))	13.3 ± 2.8	126.3 ± 4.8
B1-20-50-800 (figura 35 (b))	12.9 ± 1.3	750.0 ± 102.1
B2-50-50-800 (figura 35 (c))	24.3 ± 4.3	296.7 ± 72.3
B2-20-50-800 (figura 35 (d))	9.4 ± 2.4	299.8 ± 45.6
B2-50-50-700 (figuras 35 (e) y (f))	16.9 ± 3.3	178.2 ± 71.0
B2-20-50-700 (figura 35 (g))	7.6 ± 2.5	161.0 ± 117.3
B2-50-50-660 (figuras 35 (h) e (i))	6.5 ± 3.2	591.7 ± 87.8
B2-20-50-660 (figura 35 (j))	11.7 ± 2.6	266.5 ± 26.9

Tabla 18. Rugosidad y tamaño de grano de muestras depositadas por pulverización catódica.

6.2.3 Análisis de Magnetometría de Muestra Vibrante.

Se realizaron medidas de propiedades magnéticas a algunas de las bicapas LSMO/BTO crecidas. Curvas típicas de magnetización en función de la temperatura para enfriamiento sin campo (*typical zero-field cooled -ZFC*) y enfriamiento con campo (*field cooled-FC*) medidas a 500 Oe para las muestras B1-50-50-800, B1-20-50-800, B2-50-50-800 y B2-20-50-800, se presentan en la figura 36. Los resultados se pueden resumir de la siguiente forma: (i) todas las curvas de magnetización FC, M_{FC} , son similares y decrecen con el incremento de la temperatura. (ii) Cada curva de magnetización MZFC muestra un pico a cierta temperatura, T_p . (iii) Cuando la temperatura es mayor que la temperatura pico, T_B , ambas curvas, MFC and MZFC decrecen juntas.

Con el fin de explicar la dependencia de la temperatura de las curvas MFC(T) y MZFC(T), es necesario revisar el comportamiento de los momentos magnéticos durante los procesos

FC y ZFC. Cuando la muestra se enfría en presencia de un campo magnético diferente de cero, los ángulos entre los momentos de espín y el campo externo aplicado son menores a $\pi/2$. La muestra presenta magnetización diferente de cero, incluso si el campo disminuye hasta un valor de cero. el comportamiento de MFC(T) es similar al comportamiento de una magnetización espontánea, la cual puede explicarse fácilmente.

Cuando la muestra se enfría a campo cero, los momentos de espín de los diferentes dominios están totalmente desordenados. La muestra presenta una magnetización cero, cuando el campo aplicado es cero. Si se aplica un campo a la muestra, a bajas temperaturas, los momentos de espín rotan hacia la dirección del campo aplicado y la muestra exhibe una magnetización neta. Si el campo externo aplicado es alto y la magnetización espontánea MFC también es alta, se produce una alta magnetización MZFC. Este efecto puede contrarrestarse por la anisotropía magnética, ya que ésta evita la rotación del momento magnético en la dirección del campo y obliga a los espines a orientarse en la dirección del eje fácil [164].

En la región de bajas temperaturas, el incremento de la magnetización en las curvas ZFC con la temperatura se atribuye a la presencia de cristalitas superparamagnéticas, llegando a un máximo a una temperatura de bloqueo, T_B [165]. El superparamagnetismo se presenta en materiales formados por nanopartículas o cristales lo suficientemente pequeños (del orden de algunos nanómetros). En estos casos, la magnetización es térmicamente fluctuante. Cuando el tiempo entre dos fluctuaciones de magnetización (tiempo de relajación de Néel) es más corto que el tiempo empleado en la medida de la magnetización, a campo magnético externo cero, la magnetización disminuye, tendiendo a cero [166]. Cuando el tiempo entre dos fluctuaciones de magnetización (tiempo de relajación de Néel) es más corto que el tiempo empleado en la medida de la magnetización, a campo magnético externo cero, la magnetización disminuye, tendiendo a cero [166]. La temperatura de bloqueo es aquella en la cual, el tiempo de medida es igual al tiempo de relajación de Néel (esta temperatura es dependiente de la técnica de medición, en el caso de Mossbauer el tiempo de medida es del orden de 10^{-6} s, en contraste a medidas magnéticas DC este tiempo es del orden de 10^2 s [179]). A temperaturas altas, los momentos magnéticos de los materiales superparamagnéticos pueden fluctuar aleatoriamente debido a fluctuaciones térmicas, similar a un material paramagnético; además, a temperaturas bajas, por debajo de la temperatura de bloqueo, la energía térmica es más baja y los momentos magnéticos se bloquean [179]. Estos materiales pierden su dirección preferencial de orientación, a campo cero [167]. Se puede concluir entonces que el superparamagnetismo es un efecto de tamaño. Normalmente el superparamagnetismo es un fenómeno que se refiere a nanopartículas, pero también se puede presentar en materiales nanoestructurados, como es el caso de películas delgadas. En este caso, las películas pueden tener granos de diferentes tamaños.

El punto en el cual las curvas FC y ZFC se comienzan a separar es asociado con la temperatura de bloqueo de los cristalitas más grandes (T_S). La diferencia entre T_B y T_S es una referencia de la distribución de tamaños de dominios[178]

En las figuras 36 (a) y (b), para las películas delgadas delgadas con el blanco comercial (B1-50-50-800 y B1-20-50-800) se observa una transición de la fase paramagnética a ferromagnética no abrupta, lo cual indica que la muestra tiene regiones con distintas temperaturas de Curie. Esto puede ser un indicio de que los materiales tienen una amplia distribución de tamaño de dominio. Además, se conoce teóricamente que las transiciones de primer orden (no abruptas) están asociadas con mayores cambios en la entropía o desorden magnético y que a su vez, esto está asociado con la microestructura del material. Se puede decir que a mayor diferencia entre los tamaños de cristales o de granos, mayor entropía magnética y se genera por lo tanto una transición no abrupta. El hecho de que las bicapas producidas con el blanco propio (B2-50-50-800 y B2-20-50-800) presenten transiciones menos abruptas, es un indicio de que presentan distribuciones de tamaño de dominios menos uniformes [166]. Sin embargo, para el caso de la muestra B2-50-50-800, aunque esta presenta una mayor diferencia entre T_B y T_S , las curvas exhiben una transición más abrupta. Esto podría deberse a que existe un amplia cantidad de dominios de gran tamaño. Esto podría sustentarse además con los resultados de la tabla 18, en la que se observa que esta muestra presenta mayores magnetizaciones a 10 K y a T_B , lo que puede ser indicio de menor cantidad de fronteras de dominio, debido a la existencia de dominios de mayor tamaño.

La estequiometría de las películas delgadas también puede influir en la manera como se presenta la transición entre las fases ferromagnética y paramagnética. Para las películas delgadas elaboradas con el blanco comercial se observa una transición de paramagnético a ferromagnético no abrupta, lo cual indica que la muestra tiene regiones con distintas temperaturas de Curie. La literatura describe películas delgadas de manganitas con regiones no magnéticas con ausencia de oxígeno, que favorecen la valencia Mn^{3+} en estas zonas, y *clusters* ferromagnéticos con cantidades estequiométricas de oxígeno, en donde se pueden tener valencias Mn^{3+} y Mn^{4+} . En estos sistemas podrían ocurrir dos escenarios: Si las interacciones entre los distintos *clusters* ferromagnéticos juegan un papel importante en el sistema, se observaría un sistema de *spin glass*, regido por las interacciones de doble intercambio y superintercambio; si las interacciones entre los clusters no son importantes en el sistema, se observaría el fenómeno de superparamagnetismo [23,169-171].

En general, se encontró una disminución de la temperatura de Curie, con respecto a su valor en bulto (369 K). Para el caso de las muestras depositadas con el blanco comercial, se obtuvo una disminución aproximada de 200 K, mientras que para el caso de películas delgadas producidas con el blanco fabricado se observó una disminución aproximada de 100 K. La disminución en general es atribuida a la ausencia de oxígeno (los películas delgadas no se realizaron con oxígeno y los tratamientos térmicos fueron realizados en aire). Esta disminución podría atribuirse también a la presencia de deformaciones o ausencia de oxígeno en las interfaces. El calentamiento ex-situ pudo ayudar a la formación de la estructura de la manganita, pero no lograr destruir tales deformaciones y suplir la ausencia de oxígeno en la interface. Se ha reportado un caso en el que si fue posible depositar LSMO sobre Si (100) donde se logró relajar el estrés entre la película y el

sustrato mediante el afinamiento de las temperaturas de crecimiento y de post-recocido [172].

Se observa en la tabla 18 una diferencia en los valores de la temperatura de Curie entre las películas delgadas producidas con el blanco AJA y las películas delgadas producidas con el blanco fabricado en el laboratorio. La tabla 11 revela que para el blanco fabricado en el laboratorio, además de la presencia de oxígeno que pertenece a la red de la manganita, la presencia de oxígeno adsorbido el cual no pertenece a la red. Las deposiciones fueron elaboradas en ausencia de oxígeno en la atmósfera del reactor. Para prevenir la ausencia de oxígeno en películas delgadas de manganitas en la mayoría de los casos es necesaria la presencia de oxígeno en la atmósfera. La ausencia de oxígeno en la red influye en las interacciones magnéticas entre los átomos de manganeso y en una mayor presencia de átomos de Mn^{3+} (la ausencia de oxígeno no implica la salida de átomos de Mn^{4+} , sino que implica la adición de un electrón a este átomo y por lo tanto en la reducción de Mn^{4+} a Mn^{3+} , favoreciendo o la ausencia de interacciones magnéticas entre los átomos de manganeso o la presencia de interacciones de superintercambio-antiferromagnetismo- en detrimento de las interacciones de doble intercambio –ferromagnetismo-). Las películas delgadas elaboradas con el blanco fabricado en el laboratorio, presentaron una mayor temperatura de Curie con respecto con las películas delgadas elaboradas con el blanco AJA. El blanco de AJA posee una cantidad estequiométrica de oxígeno y no posee oxígeno adsorbido. Este oxígeno adsorbido es oxígeno adicional, que pudo aminorar la ausencia de oxígeno en el reactor e impidió una mayor disminución de la temperatura de Curie para las películas delgadas elaboradas con el blanco de laboratorio. Lo anterior explicaría el porque los películas delgadas elaboradas con el blanco de laboratorio presentan una temperatura de Curie mas alta.

Por otro lado, en la tabla 18 se incluyen los valores de las temperaturas críticas para las cuatro muestras a las que se les realizó caracterización de propiedades magnéticas. Normalmente, se ha reportado, en películas delgadas, que la temperatura crítica incrementa con el aumento del espesor, como es el caso de las muestras B1-50-50-800 y B1-20-50-800. Esto se debe a que, en sistemas de bajas dimensiones, la relación entre átomos superficiales del volumen es alta y las propiedades magnéticas están dominadas por los efectos de superficie, en donde los átomos cuentan con menor cantidad de enlaces y vecinos, lo que produce una disminución en la temperatura crítica. A medida que se incrementa el espesor, la influencia superficial disminuye y por ende, la temperatura crítica incrementa; sin embargo, este comportamiento no se observó en las muestras B2-50-50-800 y B2-20-50-800, en la que, la películas de más bajo espesor presentó la temperatura crítica más alta. Una posible explicación a este comportamiento es la alta rugosidad de exhibió está bicapa, siendo la más alta de todas las estudiadas (tabla 17). Esta alta rugosidad hace que se tenga una mayor superficie, y por ende, una mayor cantidad de átomos con menor número de coordinación (menor cantidad de vecinos más cercanos) generando una disminución en su temperatura crítica, a pesar de su mayor espesor.

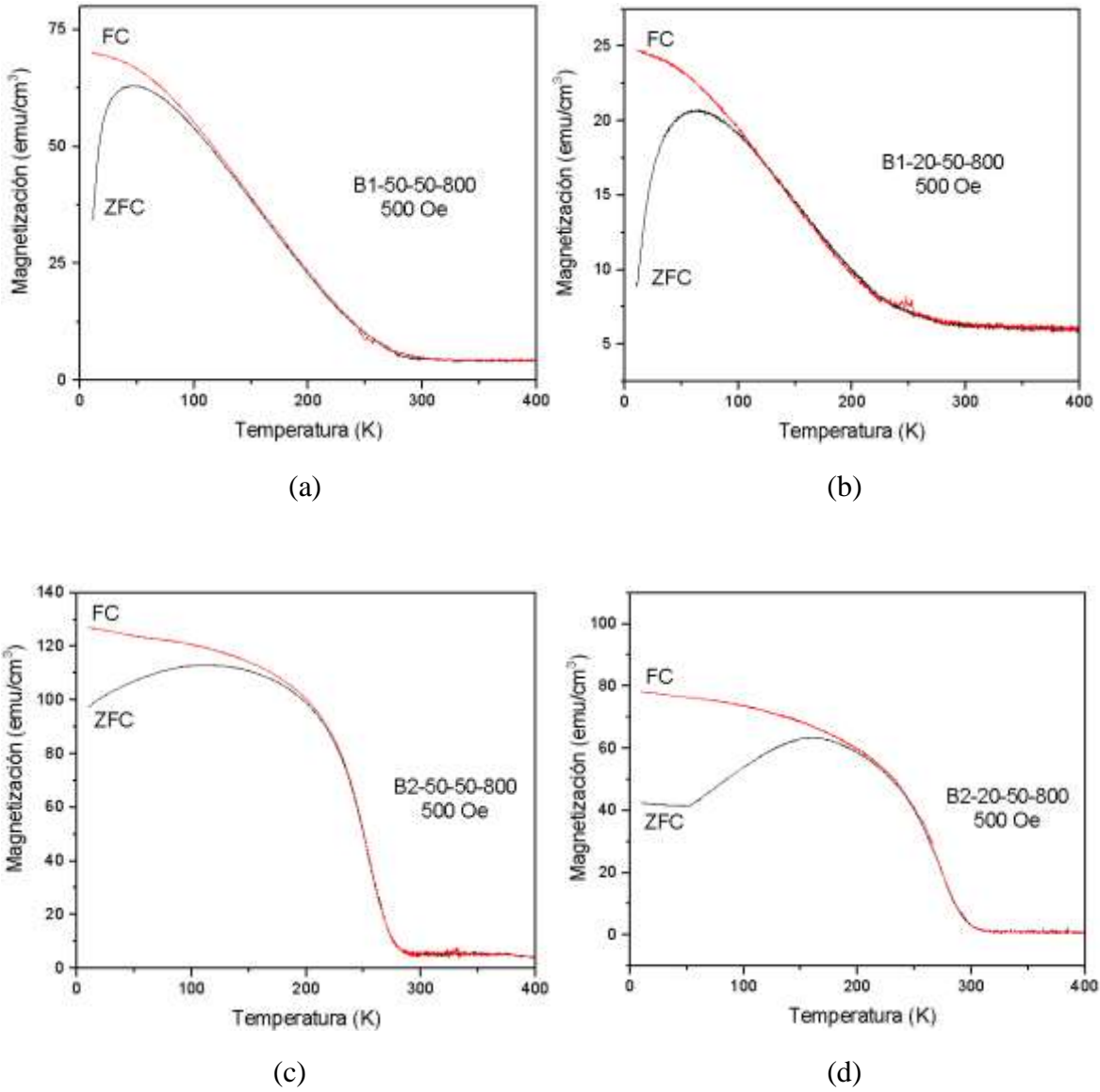


Ilustración 35. Curvas de magnetización en función de la temperatura para muestras de (a) B1-50-50-800, (b) B1-20-50-800, (c) B2-50-50-800, (d) B2-20-50-800.

En la tabla 18 se muestran los valores de T_C , T_B , T_S , magnetización a T_B y magnetización a 10K para las muestras presentadas en la figura 33.

MUESTRA	T _c (K)	T _B (K)	T _S (K)	T _B - T _S	Magnetización a T _B (emu/cm ³)	Magnetización a 10K (emu/cm ³)
B1-50-50-800	156.67	45	139	-96	63.1	70
B1-20-50-800	147.18	63	113	-50	20.7	24.7
B2-50-50-800	257	110	229	-119	113.4	127.2
B2-20-50-800	274	159	234	-75	63.5	78.4

Tabla 19. T_c, T_B, T_S magnetización a T_B y magnetización a 10K.

Temperatura (K)	B1-50-50-800	B1-20-50-800	B2-50-50-800	B2-20-50-800
10	365.4	338.8	292.3	-
50	143.2	141.4	263.3	-
100	22.4	27.3	224.3	274.8
200	-	-	98.5	120.8
250	-	-	69.5	-
300	-	-	-	-

Tabla 20. Campo coercitivo (Oe) de las bicapas analizadas.

Temperatura (K)	B1-50-50-800	B1-20-50-800	B2-50-50-800	B2-20-50-800
10	54.1240	14.7314	104.6491	-
50	23.2783	7.5969	100.2518	-
100	5.5755	2.1253	94.8532	59.4449
200	-	-	69.4383	43.9546
250	-	-	23.6780	-
300	-	-	-	-

Tabla 21. Magnetización Remanente (emu/cm³) de las bicapas analizadas.

Temperatura (K)	B1-50-50-800	B1-20-50-800	B2-50-50-800	B2-20-50-800
10	90.2	49.9, 40.12 (el ciclo de histéresis se abre)	155.8	-
50	86.6	37.9	153.7, 142.7 (el ciclo de histéresis se abre)	-
100	72.25	33.7	134.4	83.8
200	34.3	22.3	101.9	64.8
250	19.1	40.59, 17.9 (el ciclo de histéresis se abre)	56.2, 43.1 (el ciclo de histéresis se abre)	-
300	12.2	16.5	7.9	5.2

Tabla 22. Magnetización de saturación (emu/cm^3) de las bicapas analizadas.

Las tablas 19, 20 y 21 presentan valores de campos coercitivos, magnetización remanente y magnetización de saturación obtenidos a partir de los ciclos de histéresis a diferentes temperaturas realizados a las muestras B1-50-50-800, B1-20-50-800, B2-50-50-800 y B2-20-50-800. Un primer resultado que se puede observar es la disminución del campo coercitivo a medida que se aumenta la temperatura. Este es un comportamiento esperado en los materiales que presentan fases ferromagnéticas. El campo coercitivo se define como el campo necesario para desmagnetizar completamente un material magnetizado. Es decir, a campo magnético externo cero, el material conserva una magnetización, denominada magnetización remanente, lo que es un indicio de la memoria magnética del material [173]. A altas temperaturas, el desorden en la temperatura prima sobre producido los efectos producidos por el campo externo y la interacción entre dominios, quedando el material en un estado paramagnético. Por otro lado, a medida que el campo coercitivo disminuye, también disminuye la magnetización remanente. Ya que ambos, la coercitividad y la magnetización remanente son características de los materiales ferromagnéticos, y a altas temperaturas, el material se encuentra en estado paramagnético.

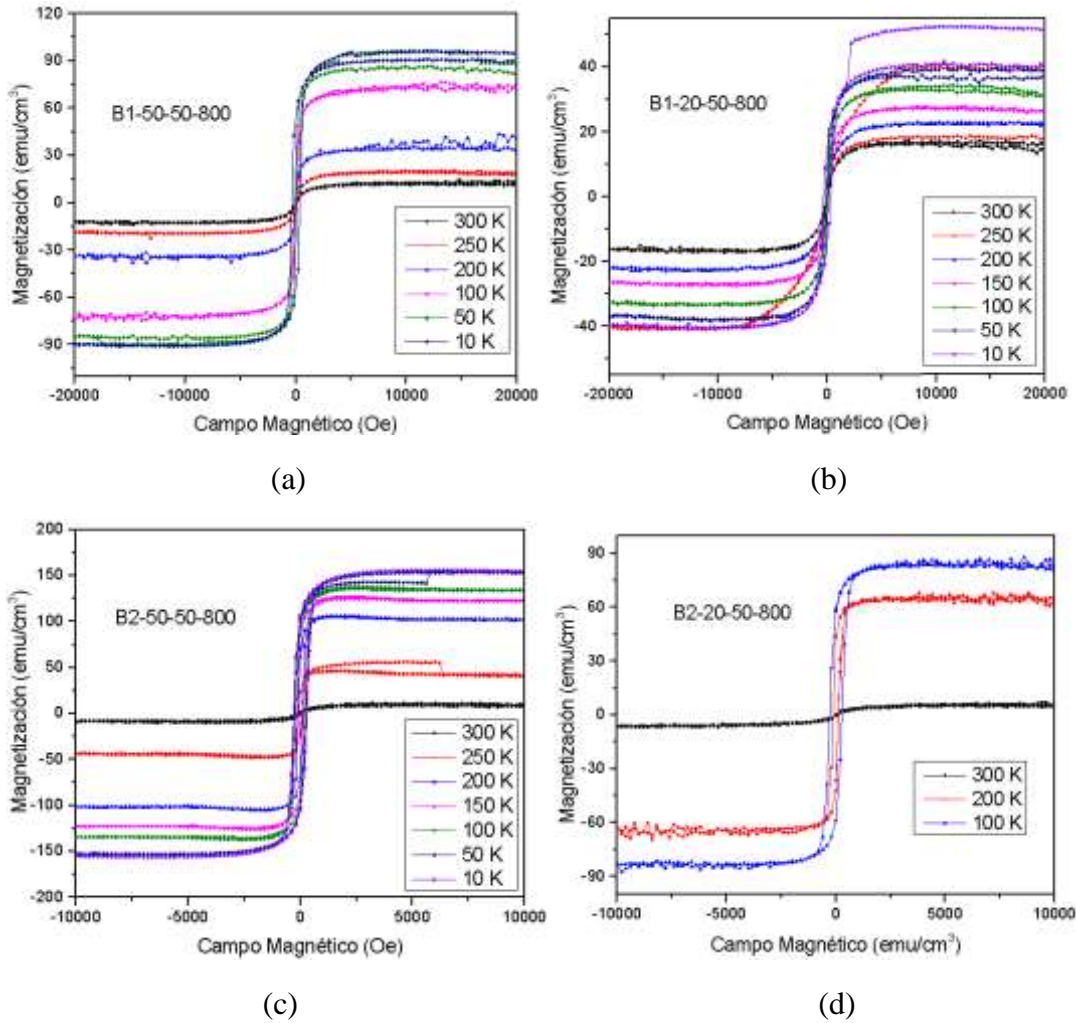


Ilustración 36. Curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado de las muestras (a) B1-50-50-800, (b) B1-20-50-800, (c) B2-50-50-800, (d) B2-20-50-800.

Por otro lado, de acuerdo a las tablas 19, 20 y 21, se puede observar diferencias entre las medidas magnéticas dependiendo del tipo de blanco empleado. Para el caso del blanco comercial, se presentan mayores valores de campo coercitivo, comparado con el blanco fabricado. Un mayor campo coercitivo es indicio de mayor dureza magnética (la necesidad de aplicar un mayor campo para desmagnetizar el material). Esto se puede deber a que, como se mencionó antes, es posible que estas muestras exhiban algunos dominios de mayor tamaño y por ende existe una mayor interacción magnética entre ellas, haciendo más difícil su desmagnetización.

Otro resultado importante es la tendencia a aumentar del campo coercitivo a medida que se disminuye el espesor, en varios de los casos presentados. Este comportamiento se debe a que al aumentar el espesor, disminuye el estrés de la película, el material se magnetiza más fácilmente y por lo tanto, el campo coercitivo disminuye [174]. Esta disminución en el campo coercitivo produce también disminución en la magnetización remanente, ya que

generalmente estos dos parámetros tienen la misma tendencia, y si el material es fácil de magnetizar y desmagnetizar, no conserva la memoria magnética.

Otra característica importante que se observa en algunos de los ciclos de histéresis, es una diferencia en la magnetización de saturación para un mismo ciclo, a determinada temperatura. Esto se evidencia en las figuras 37 (b) y (c), para las muestras B1-20-50-800 B2-50-50-800 en los ciclos, a temperaturas de 10 K y 250 K para B1-20-50-800, 50 K y 250 K para B2-50-50-800. Según la literatura este comportamiento se podría atribuir a viscosidad magnética (el sistema no ha alcanzado su estado de equilibrio y en la búsqueda de este estado se observa un cambio en la magnetización de saturación) y a cambios irreversibles en la magnetización [175].

7 CONCLUSIONES.

- Polvos de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ fueron producidos mediante el método hidrotermal. Los experimentos fueron empleados con el objetivo de obtener un $x \approx 0.3$; sin embargo, para el calentamiento final a varias rampas de calentamiento se observó una desviación de esta estequiometría a $x=0.33$, esta estequiometría fue la más cercana a la deseada.
- Las muestras producidas por el método hidrotermal y que fueron sometidas a tratamientos térmicos exhibieron picos más definidos (estas muestras exhibieron una única fase de estructura romboedra), a comparación de la muestra que no fue sometida a tratamientos térmicos.
- Para la muestra S1 los espectros de XPS de Sr3d exhibieron un doblete, lo que indica que el Sr no se está enlazando, por lo tanto no se está produciendo la sustitución de La por Sr en la red de LaMnO_3 , en contraste, en los casos de S2 y S3, los 2 dobletes de Sr son detectados, esto debido a la sustitución de Sr en los sitios de La.
- Mediante DRX se observó movimiento de los picos hacia valores más altos de 2θ para la muestra S3 con respecto a la muestra S2. Este comportamiento es debido al cambio en la razón de $\text{La}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$. El menor radio de La^{3+} (103 pm) comparado con el radio de Sr^{2+} (118 pm) genera un decrecimiento de los parámetros de red y por lo tanto un corrimiento hacia ángulos más altos en la muestra S3. Este también es reflejado en los volúmenes de celda, ya que S3 exhibe volúmenes bajos con respecto a S2.
- De acuerdo a los análisis SEM, S1 exhibió una microestructura con tamaños heterogéneos, con forma de barra y con aglomeraciones de coliflor de muy pequeño tamaño de partícula; por otro lado, S2 y S3 mostraron tamaños de partícula heterogéneos con la morfología distribuida en aglomerados.
- Considerando las mediciones de VSM para los polvos, la muestra S1 no exhibe comportamiento ferromagnético; por el contrario, S2 y S3, presenta una transición magnética de un estado paramagnético a un estado ferromagnético con temperaturas de Curie de 339.11 K y 363.77 K.
- S2 y S3 exhibieron campos coercitivos pequeños que son debido a granos de tamaños nanométricos, los cuales existen en estado superparamagnético, la existencia de estos pequeños campos coercitivos indican el bloqueo de otros nanogranos.

- En el caso de las películas producidas con calentamiento in-situ se observó la presencia de fases amorfas con posibles fases (entre estas la manganita y el BTO) que fueron especificadas en la tesis.
- Para tratamientos térmicos ex-situ por encima de 660 °C se pudo observar la presencia de BaTiO₃ y LSMO.
- No se observaron cambios significativos en los parámetros de red encontrados por las 2 metodologías: Rietveld y deconvolución de picos.
- Se logró obtener películas delgadas con el blanco fabricado en Colombia mediante el método hidrotermal, concluyéndose que este blanco es adecuado para la producción de películas delgadas con pulverización catódica RF.
- Ambas fases cristalinas de BTO y LSMO fueron observadas por medio de DRX solo en el caso de que el espesor de LSMO fue disminuido a 20 nm. Esto se debe a que, por un lado, existen menos planos cristalográficos de LSMO, produciendo interferencia constructiva, generándose picos menos intensos. Por otro lado, si la película de LSMO tiene menor espesor, produce menor apantallamiento a los rayos x provenientes del BTO.
- No se observan variaciones significativas en los parámetros de red de las películas delgadas producidos, tanto con blanco comercial como para el blanco el fabricado en Colombia.
- Solo para el caso de la muestra depositada con el blanco propio (B2) a un espesor de 20 nm, se pudo observar un cambio a una estructura ortorrómbica en el BaTiO₃, contrastando con la habitual estructura tetragonal de las otras muestras; pese a lo anterior, los parámetros de red de esta estructura ortorrómbica no varían con respecto a los parámetros de la red tetragonal hallada en las otras muestras.
- A medida que disminuyó la temperatura ex-situ, el porcentaje de fase amorfa incrementó, esto se atribuye a que a bajas temperaturas no se incorpora suficiente oxígeno para la formación de compuesto LSMO.
- Se observó un aumento en el tamaño de grano al aumentar el espesor de la manganita. Esto se debe al crecimiento columnar, con un aumento en el diámetro de las columnas, a medida que se aumenta el espesor, el cual es un comportamiento característico de las técnicas asistidas por plasma como pulverización catódica. A medida que se aumenta el espesor, existe una coalescencia de granos, por lo que aquellos de tamaños pequeños, generalmente pasan a ser parte de otros más grandes.
- Se presentó una disminución del tamaño de grano al aumentar la temperatura en el tratamiento térmico. Esto se debe posiblemente a la cristalización de pequeños granos de material amorfo.
- En la región de bajas temperaturas, el incremento de la magnetización en las curvas ZFC con la temperatura se atribuye a la presencia de cristalitos superparamagnéticos, donde se llega a un máximo de magnetización cuando la muestra es sometida a la temperatura de bloqueo, T_B.
- El superparamagnetismo pese a ser un fenómeno que se refiere a nanopartículas, en este caso se presentó en películas delgadas.
- Se observó una transición de la fase paramagnética a ferromagnética no abrupta, lo cual indica que la muestra tiene regiones con distintas temperaturas de Curie. Esto puede ser un indicio de que los materiales tienen una amplia distribución de tamaño de cristalito o una ausencia de oxígeno en la manganita o presencia de deformaciones de interface.
- Para la muestra B2-50-50-800 se exhibe una transición para-ferro más abrupta lo cual puede ser atribuible a un amplio dominio de tamaños de grano y a una cierta cantidad adicional de oxígeno adsorbido en el blanco fabricado en Colombia.

- En las películas delgadas producidas con el blanco comercial se presentan mayores campos coercitivos debido a la posible presencia de dominios de mayor tamaño.
- Otro resultado importante es la tendencia a aumentar del campo coercitivo a medida que se disminuye el espesor, en varios de los casos presentados. Este comportamiento se debe a que al aumentar el espesor, disminuye el estrés de la película, el material se magnetiza más fácilmente y por lo tanto, el campo coercitivo disminuye.
- Otra característica importante que se observa en algunos de los ciclos de histéresis, es una diferencia en la magnetización de saturación para un mismo ciclo, a ciertas temperaturas, este comportamiento se podría atribuir a viscosidad magnética (el sistema no ha alcanzado su estado de equilibrio y en la búsqueda de este estado se observa un cambio en la magnetización de saturación) y a cambios irreversibles en la magnetización.

8 ANEXOS.

8.1 DETERMINACIÓN DE TASA DE DEPOSICIÓN POR MEDIO DE REFLECTIVIDAD DE RAYOS X.

En la figura 38 son presentadas las curvas XRR (por sus siglas *X-Ray Reflectivity*) para los 3 blancos usados en este trabajo. Con estas curvas, el tiempo de la deposición, la expresión presentada en la subsección técnicas de caracterización de la sección descripción experimental, el software *XRR Easy Thickness* determino la tasa de deposición para cada uno de los blancos mencionados.

Las tasas fueron: Para el blanco de AJA de composición $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$, 3.303 nm/min, para el blanco fabricado en Colombia de composición $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$, 3.100 nm/min y para el blanco AJA BaTiO_3 4.780 nm/min.

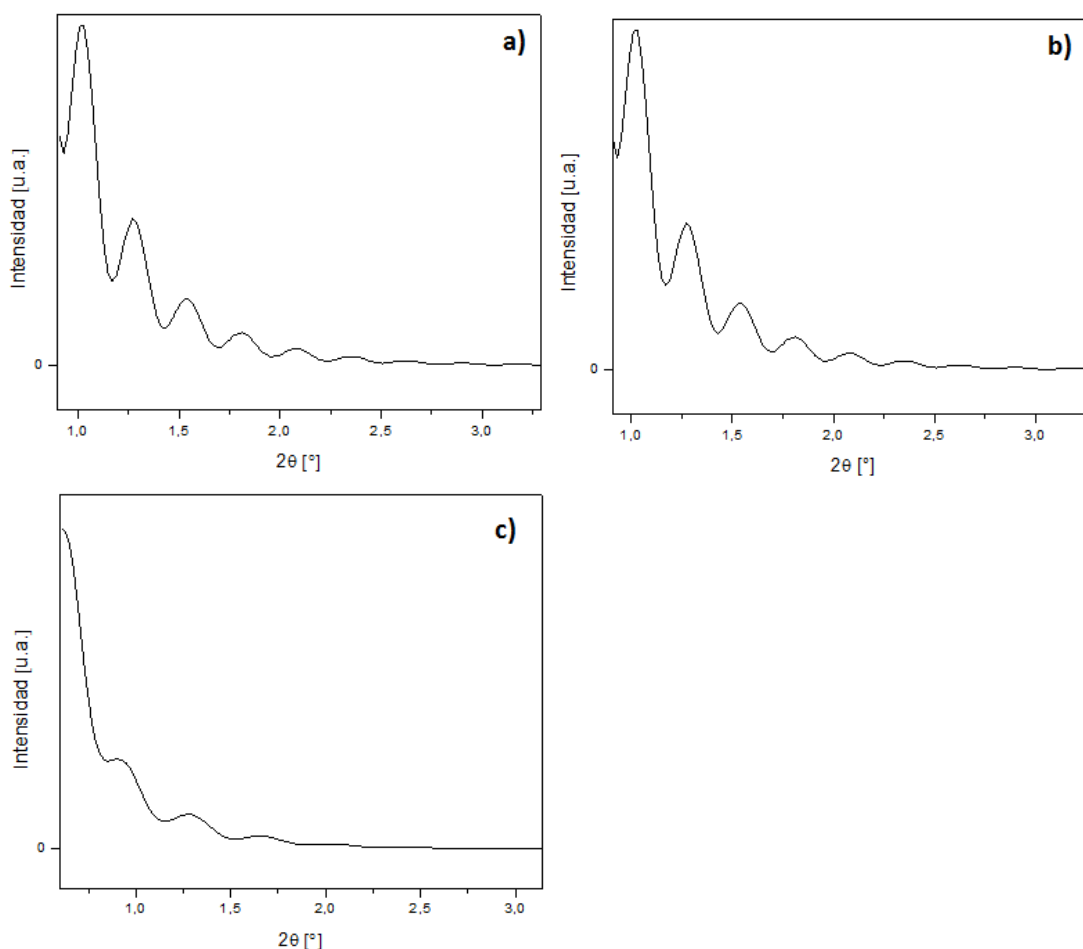


Ilustración 37. Curvas XRR para películas delgadas con a) blancos de Aja de composición $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$, b) blanco fabricado en Colombia de composición $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$, c) blanco AJA de composición BaTiO_3 .

8.2 DATOS ADICIONALES DE ANÁLISIS DE DRX POR REFINAMIENTOS RIETVELD.

En la figura 39 se presentan los refinamientos Rietveld desarrollados en este trabajo.

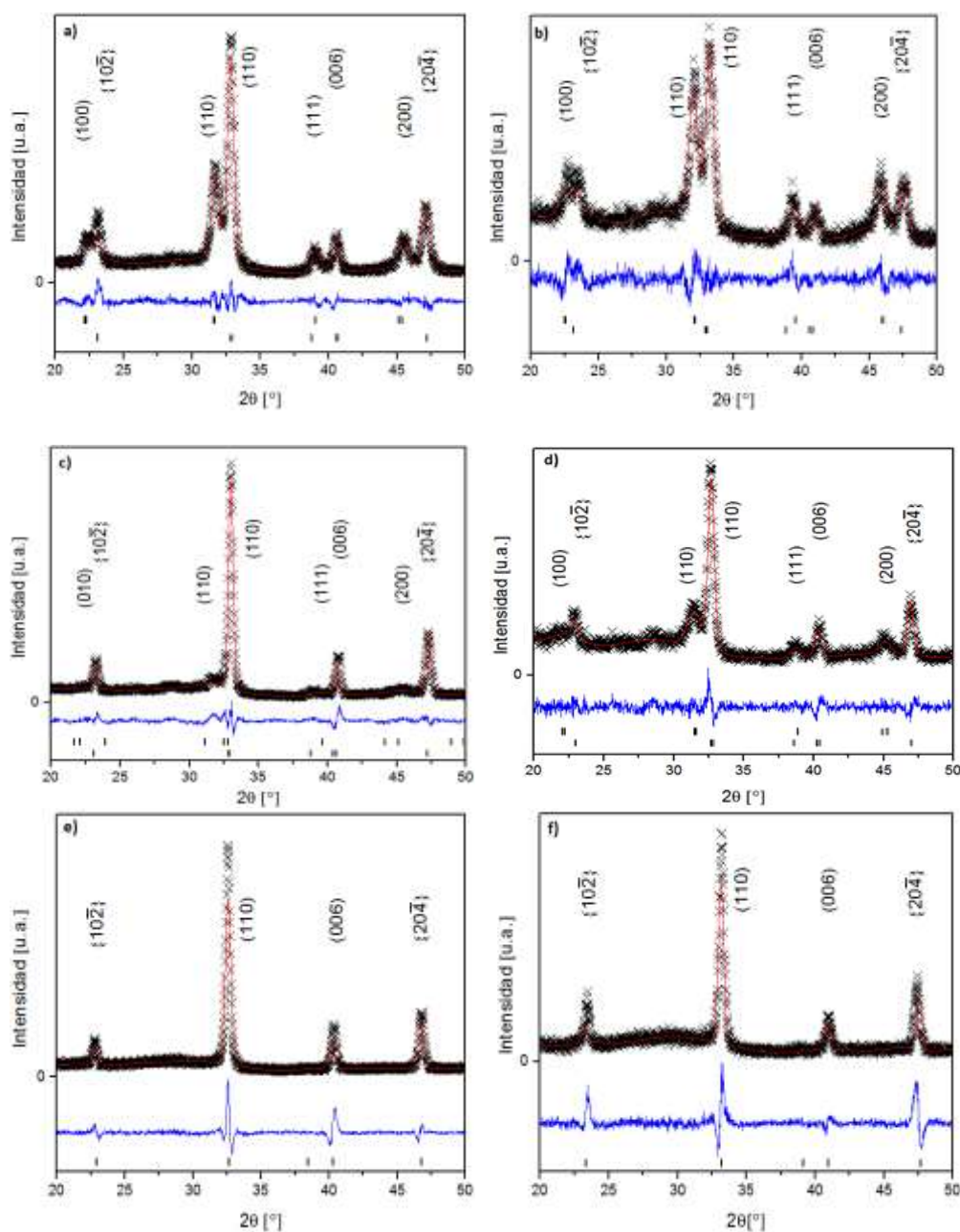


Ilustración 38. Refinamientos Rietveld de las muestras a) B1-50-50-800 b) B1-20-50-800 c) B2-50-50-800 d) B2-20-50-800 e) B2-50-50-700 f) B2-50-50-660. La intensidad medida es graficada con símbolos de cruz, la intensidad calculada se grafica con líneas rojas, la diferencia entre las anteriores se grafica con líneas azules; las posiciones de Bragg de BTO son mostradas por encima de las posiciones de LSMO.

En las tablas 22-28 son presentados los principales datos hallados en los refinamientos Rietveld con el software GSAS [176].

Fase (Grupo Espacial)	Parámetros de Red, Volumen de celda.	Posiciones Atómicas (x, y, z)	Numero de Ocupación.	Rwp	χ^2
La _{0.75} Sr _{0.25} MnO ₃ (R-3 c) Hexagonal 61.5(2) %	a=b=5.458(2) Å c=13.317(8) Å V=343.60(4) Å ³ $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$	La (0.0000, 0.0000, 0.2500) Sr(0.0000, 0.0000, 0.2500) Mn (0.0000, 0.0000, 0.0000) O (0.4569, 0.0000, 0.2500)	La=0.7 Sr=0.3 Mn=1.0 O=1.0	0.1123	2.015
BaTiO ₃ (P 4 m m) Tetragonal 38.5(4) %	a=b=3.998(2) Å c=4.017(5) Å V=64.2(1) Å ³ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Ba(0.5000, 0.5000, 0.5070) Ti(0.0000, 0.0000, 0.000) O(0.5000, 0.0000, 0.0190) O(0.0000, 0.0000, 0.5270)	Ba=1.0 Ti=1.0 O=1.0 O=1.0		

Tabla 23. Datos hallados por el método de Rietveld para B1-50-50-800.

Fase (Grupo Espacial)	Parámetros de Red, Volumen de celda.	Posiciones Atómicas (x, y, z)	Numero de Ocupación.	Rwp	χ^2
La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ (R-3 c) Hexagonal 61.4(4)%	a=b=5.450 (6) Å c= 13.26(2) Å V=341.1(6) Å ³ $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$	La (0.0000, 0.0000, 0.2500) Sr(0.0000, 0.0000, 0.2500) Mn (0.0000, 0.0000, 0.0000) O(0.4612, 0.0000, 0.2500)	La=0.7 Sr=0.3 Mn=1.0 O=1.0	0.1285	1.671
BaTiO ₃ (P 4 m m) Tetragonal 38.6(5)%	a=b=3.945(4) Å c=3.957(9) Å V=61.56(3) Å ³ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Ba(0.5000, 0.5000, 0.4820) Ti(0.0000, 0.0000, 0.0000) O(0.5000, 0.0000, 0.0070) O(0.0000, 0.0000, 0.5060)	Ba=1.0 Ti=1.0 O=1.0 O=1.0		

Tabla 24. Datos hallados por el método de Rietveld para B1-20-50-800

Fase (Grupo Espacial)	Parámetros de Red, Volumen de celda.	Posiciones Atómicas (x, y, z)	Numero de Ocupación.	Rwp	χ^2
La _{0.67} Sr _{0.33} MnO ₃ (R-3 c) Hexagonal 63.216(1)%	a=b=5.443 (1) Å c=13.412 (5) Å V=344.2(2) Å ³ $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$	La (0.0000, 0.0000, 0.2500) Sr(0.0000, 0.0000, 0.2500) Mn (0.0000, 0.0000, 0.0000) O(0.4593, 0.0000, 0.2500)	La=0.7 Sr=0.3 Mn=1.0 O=1.0	0.1324	2.517
BaTiO ₃ (P m m 2) Ortorrónica 36(3)%	a=3.88(2) Å b=4.04(2) Å c=3.97(2) Å V=62.3(4) Å ³ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Ba(0.5000, 0.0000, 0.5210) Ti(0.0000, 0.4910, 0.0300) O(0.0000, 0.4760, 0.5210) O(0.5000, 0.4870, 0.0800) O(0.0000, 0.0000, 0.0000)	Ba=1.0 Ti=0.5 O=0.5 O=0.5 O=1.0		

Tabla 25. Datos hallados por el método de Rietveld para B2-50-50-800.

Fase (Grupo Espacial)	Parámetros de Red, Volumen de celda.	Posiciones Atómicas (x, y, z)	Numero de Ocupación.	Rwp	χ^2
La _{0.67} Sr _{0.33} MnO ₃ (R-3 c) Hexagonal	a=b=5.88 (3) Å c=12.03 (9) Å V=360.229(0) Å ³ $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$	La (0.0000, 0.0000, 0.2500) Sr(0.0000, 0.0000, 0.2500) Mn (0.0000, 0.0000, 0.0000) O (0.4600, 0.0000, 0.2500)	La=0.7 Sr=0.3 Mn=1.0 O=1.0	0.1711	3.503

Tabla 26. Datos hallados por el método de Rietveld para B2-50-50-700.

Fase (Grupo Espacial)	Parámetros de Red, Volumen de celda.	Posiciones Atómicas (x, y, z)	Numero de Ocupación.	Rwp	χ^2
La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ (R-3 c) Hexagonal	a=b=6.26 (8) Å c=10.8 (1) Å V=365(3) Å ³ $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$	La (0.0000, 0.0000, 0.2500) Sr(0.0000, 0.0000, 0.2500) Mn (0.0000, 0.0000, 0.0000) O (0.4612, 0.0000, 0.2500)	La=0.7 Sr=0.3 Mn=1.0 O=1.0	0.2269	3.095

Tabla 27. Datos hallados por el método de Rietveld para B2-50-50-660.

Fase (Grupo Espacial)	Parámetros de Red, Volumen de celda.	Posiciones Atómicas (x, y, z)	Numero de Ocupación.	Rwp	χ^2
La _{0.67} Sr _{0.33} MnO ₃ (R-3 c) Hexagonal 70.71(4)%	a=b=5.465 (2) Å c=13.462 (9) Å V=348.19(7) Å ³ $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$	La (0.0000, 0.0000, 0.2500) Sr(0.0000, 0.0000, 0.2500) Mn (0.0000, 0.0000, 0.0000) O(0.456, 0.0000, 0.2500)	La=0.7 Sr=0.3 Mn=1.0 O=1.0	0.1235	1.361
BaTiO ₃ (P 4 m m) Tetragonal 29.29(7)%	a=b=4.007(4) Å c=4.037(8) Å V=64.82(7) Å ³ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Ba(0.5000, 0.5000, 0.5000) Ti(0.0000, 0.0000, 0.0000) O(0.0000, 0.5000, 0.0000) O(0.0000, 0.0000, 0.5000)	Ba=1.0 Ti=1.0 O=1.0 O=1.0 O=1.0		

Tabla 28. Datos hallados por el método de Rietveld para B2-20-50-800.

En la tabla se muestran los códigos ICSD de las referencias que fueron usadas para los refinamientos Rietveld.

MUESTRA	FASE (Estequiometría que usa la base de datos)	CODIGO ICSD
B1-50-50-800	La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	153631
	BaTiO ₃	100801
B1-20-50-800	La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	164518
	BaTiO ₃	154345
B2-50-50-800	La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	164517
	BaTiO ₃	66482
B2-20-50-800	La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	245776
	BaTiO ₃	29148
B2-50-50-700	La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	162037
B2-50-50-660	La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	164518

Tabla 29. Códigos ICSD de referencias usadas en refinamientos Rietveld.

8.3 DATOS ADICIONALES DE ANÁLISIS DE DRX POR DECONVOLUCIÓN DE PICOS.

En la tabla 29 se muestran las funciones usadas para descomponer los picos de los difractogramas utilizados, además se presentan los valores de R-Square.

Muestra	Función	R-Square
La _{0.75} Sr _{0.25} MnO ₃ in situ 700 °C (Blanco AJA)	Pearson VII	0.99347
LSMO/BTO tratamiento in situ 700 °C.	Pearson VII	0.98982
B1-50-50-800	Pearson VII	0.99291
B1-20-50-800	Pseudovoigt1	0.9743
B2-50-50-800	Pearson VII	0.99501
B2-20-50-800	Pseudovoigt1	0.96874
B2-50-50-700	Pseudovoigt1	0.99355
B2-20-50-700	Pseudovoigt1	0.96053
B2-50-50-660	Pseudovoigt1	0.98
B2-20-50-660	Pearson VII	0.94878

Tabla 30. Funciones usadas para descomponer los picos de los difractogramas, además se presentan los valores de R-Square.

9 REFERENCIAS.

-
- [1] N. Izyumskaya, Ya. Alivov, H. Morkoç, “Oxides, Oxides, and More Oxides: High-k Oxides, Ferroelectrics, Ferromagnetics, and Multiferroics”, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, Vol. 34, p. 89, 2009.
- [2] R. J. Choudhary, S. A. Ogale, S. R. Shinde, S. Hullavarad, S. B. Ogale, R. N. Bathe, S. I. Patil, R. Kumar, “Evaluation of Manganite Films on Silicon for Uncooled Bolometric Applications”, *Applied Physics Letters*, Vol. 84, p. 3846, 2004.
- [3] Carlos A. F. Vaz and Charles H. Ahn. “Ferroelectric Field Effect Control of Magnetism in Multiferroic Heterostructures, Ferroelectrics - Physical Effects”, InTech, 2011.
- [4] M. Bibes, A. Barthelemy, “Oxide Spintronics”, *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. 54, p. 1003, 2007.
- [5] J. Ryu, S. Priya, K. Uchino, H.-E. Kim, “Magnetolectric Effect in Composites of Magnetostrictive and Piezoelectric Materials”, *Journal of Electroceramics*, Vol. 8, p. 107, 2002.
- [6] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura, “Magnetic Control of Ferroelectric Polarization”, *Nature*, Vol. 426, p. 55, 2003.
- [7] C. Tabarez-Muñoz, J.-P. R. Rivera, A. Bezinges, “Measurement of the Quadratic Magnetolectric on Single Crystalline BiFeO₃”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 24, p. 1051, 1985.
- [8] M. Yuan, W. Zhang, X. Wang, W. Pan, L. Wang, J. Ouyang, “In Situ Preparation of High Dielectric Constant, Low-Loss Ferroelectric BaTiO₃”, *Applied Surface Science*, Vol. 270, p. 319, 2013.

- [9] W. C. Röntgen, “Ueber Die Durch Bewegung Eines Im Homogenen Electricischen Felde Befindlichen Dielectricums Hervorgerufene Electrodynamische Kraft”, *Annalen der Physik*, Vol. 19, p.264, 1888.
- [10] H. A. Wilson, “On the Electric Effect of Rotating a Dielectric in a Magnetic Field”, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A*, 1905
- [11] P. Curie, “On symmetry in physical phenomena, symmetry of an electric field and of a magnetic field”, *Journal de Physique*, Vol. 3, p. 393, 1894.
- [12] P. Debye, “Einige Bemerkungen Zur Magnetisierung Bei Tiefer Temperatur”, *Annalen der Physik, Annals of Physics*, Vol. 81, p. 1154, 1926.
- [13] I. E. Dzyaloshinskii, “On the magneto-electrical effect in antiferromagnets”, *Soviet Physics JETP*, Vol. 10, p. 628, 1960.
- [14] D. N. Astrov., “The Magnetolectric Effect in Antiferromagnetics”, *Soviet Physics JETP*, Vol. 11, p. 708, 1960.
- [15] B. I. Al’shin, D. N. Astrov, “Magnetolectric effect in titanium oxide Ti_2O_3 ”, *Soviet Physics JETP*, 1963.
- [16] G. T. Rado, “Observation and possible mechanisms of magnetolectric effects in a ferromagnet”, *Physical Review Letters*, Vol. 13, p. 335, 1964.
- [17] E. Ascher, H. Rieder, H. Schmid y H. Stossel, “Some Properties of Ferromagnetolectric Nickel-Iodine Boracite, $NiBOI$ ”, *Journal of Applied Physics*, 1966.
- [18] R. P. Santoro, D. J. Segal, R. E. Newnham, “Magnetic properties of $LiCoPO_4$ and $LiNiPO_4$ ”, *Journal of Physics and Chemistry*, Vol. 37, p. 1404, 1966.
- [19] T. Watanabe, K. Kohn, “Magnetolectric effect and low temperature transition of $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ single crystal”, *Phase Transitions: A Multinational Journal*, Vol. 15, p. 57, 1989.
- [20] R. E. Hummel, “Electronic Properties of Materials”, Springer, 2000.
- [21] A.-M. Haghiri-Gosnet, J. P. Renard, “CMR Manganites: Physics, Thin Films and Devices”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 36, p. R127, 2003.
- [22] M. Johnsson, P. Lemmens, “Perovskite and Thin Films - Crystallography and Chemistry”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 20, p. 1, 2008.
- [23] D. Schumacher, “Interplay Between Magnetic and Dielectric Phenomena at Transition Metal Oxide Interfaces”, Aachen University - Forschungszentrum Jülich GmbH, 2013.
- [24] D. I. Khomskii, “Multiferroics: Different Ways to Combine Magnetism and Ferroelectricity”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 306, p. 1, 2006.
- [25] R. E. Cohen, “Origin of Ferroelectricity in Perovskite Oxides”, *Nature*, Vol. 358, p. 136, 1992.
- [26] A. Filippetti, N. A. Hill, “Coexistence of Magnetism and Ferroelectricity in Perovskites”, *Physical Review B*, Vol. 65, 195120, 2002.
- [27] M. C. Reyes, “Estudio de la Respuesta Ferroica en Compositos $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ $BaTiO_3$ ”, Universidad Nacional de Colombia, 2010.
- [28] L. L. Hench, J. K. West, “Principles of Electronic Ceramics”, Wiley Interscience, 1993.
- [29] I. Jodi, “Magnetism of Complex Oxide Thin Films and Heterostructures”, University of California Berkeley, 2012.
- [30] M. Cesaria, A. P. Caricato, G. Maruccio, M. Martino, “LSMO – Growing Opportunities by PLD and Applications in Spintronics”, *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 292, p. 1, 2011.

- [31] J. H. van Santen, G. H. Jonker, "Electrical Conductivity of Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure", *Physica (Amsterdam)*, Vol. 16, p. 599, 1950.
- [32] G.H. Jonker, J.H. van Santen, "Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure", *Physica (Amsterdam)*, Vol. 16, p. 337, 1950.
- [33] S. Madhukar, S. Aggarwal, A. M. Dhote, R. Ramesh, A. Krishnan, D. Keeble, E. Poindexter, "Effect of Oxygen Stoichiometry on the Electrical Properties of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ Electrodes", *Journal of Applied Physics*, Vol. 81, p. 3543, 1997.
- [34] C. Zener, "Interaction between the d-Shells in the Transition Metals", *Physical Review Letters*, Vol. 81, p. 440, 1951.
- [35] C. Zener, "Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure", *Physical Review Letters*, Vol. 82, p. 403, 1951.
- [36] P. W. Anderson, H. Hasegawa, "Considerations on Double Exchange", *Physical Review Letters*, Vol. 100, p. 675, 1955.
- [37] P.-G. De Gennes, "Effects of Double Exchange in Magnetic Crystals", *Physical Review Letters*, Vol. 118, p. 141, 1960.
- [38] J. B. Goodenough, "Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites $[\text{La},\text{M}(\text{II})]\text{MnO}_3$ ", Vol. 100, p. 564, 1955.
- [39] M. Paraskevopoulos, F. Mayr, C. Hartinger, A. Pimenov, J. Hemberger, P. Lunkenheimer, A. Loidl, A. A. Mukhin, V. Yu. Ivanov, A. M. Balbashov, "The phase diagram and optical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ for $x \leq 0.2$ ", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 211, p. 118, 2000.
- [40] P. Zubko, S. Gariglio, M. Gabay, P. Ghosez, J.-M. Triscone, "Interface Physics in Complex Oxide Heterostructure", *The Annual Review of Condensed Matter Physics*, Vol. 2, p. 141, 2011.
- [41] W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott, "Multiferroic and Magnetoelectric Materials", *Nature*, Vol. 442, p. 759, 2006.
- [42] D. S. Garcia Zabaleta, "Sintesis y Caracterizacion de Materiales Multiferroicos: BiFeO_3 , Dopados con Iones de Tierras Raras", Instituto Politécnico Nacional (México), 2014.
- [43] N. A. Hill, "Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics?", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 104, p. 6694, 2000.
- [44] J. Ma, J. Hu, Z. Li, C.-W. Nan, "Recent Progress in Multiferroic Magnetoelectric Composites: From Bulk to Thin Films", *Advanced Materials*, Vol. 23, p. 1062, 2011.
- [45] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W., Zinn, "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer Exchange", *Physical Review B*, Vol 39, p. 4828, 1989.
- [46] X. Hong, A. Posadas, A. Lin, C. H. Ahn, "Ferroelectric-field-induced tuning of magnetism in the colossal magnetoresistive oxide $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ", *Physical Review B*, Vol. 68, p. 134415, 2003.
- [47] C. A. F. Vaz, J. Hoffman, Y. Segal, J. W. Reiner, R. D. Grober, Z. Zhang, C. H. Ahn, F. J. Walker, "Origin of the Magnetoelectric Coupling 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", *Physical Review Letters*, Vol. 104, p. 127202, 2010.

- [48] H. J. A. Molegraaf, J. Hoffman, C. A. F. Vaz, S. Gariglio, D. V. Marel, C. H. Ahn, J.-M. Triscone, “Magnetoelectric Effects in Complex Oxides with Competing Ground States”, *Advanced Materials*, Vol. 21, p. 3470, 2009.
- [49] M. Spanková, S. Chromik, I. Vávra, K. Sedláčková, P. Lobotka, S. Lucas, and S. StanĚek, “Epitaxial LSMO films grown on MgO single crystalline substrates”, *Applied Surface Science*, Vol. 253, p. 7599, 2007.
- [50] D.R. Sahu, D. K. Mishra, J.-L. Huang, B.K. Roul, “Annealing effect on the properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin film grown on Si substrates by DC sputtering”, *Physica B*, Vol. 396, p. 75, 2007.
- [51] M. J. Casanove, C. Roucau, P. Baules, J. Majimel, J.-C. Ousset, D. Magnoux, J. F. Bobo, “Growth and relaxation mechanisms in $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ manganites deposited on SrTiO_3 (001) and MgO (001)”, *Applied Surface Science*, Vol. 188, p. 19, 2002.
- [52] T. Li, B. Wang, H. Dai, Y. Du, H. Yan, Y. Liu, “Annealing effect on the structural and magnetic properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ films”, *J. Appl. Phys.*, 98, 123505 (2005).
- [53] S. H. Seo, H. C. Kang, H. W. Jang, D. Y. Noh, “Effects of oxygen incorporation in tensile $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_{3-d}$ in films during ex situ annealing”, *Physical Review B*, Vol. 71, p. 012412, 2005.
- [54] K. Byrappa, T. Adschiri, “Hydrothermal technology for nanotechnology”, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, Vol. 53, p. 117, 2007.
- [55] K. Byrappa, M. Yoshimura, “Handbook of Hydrothermal Technology”, Noyes Publications, 2001.
- [56] K. Byrappa, T. Ohachi, “Handbook of Crystal Growth Technology”, Noyes Publications/William Andrew Publications, 2001.
- [57] R. E. Riman, W. L. Suchanek, K. Byrappa, C.-W. Chen, P. Shuk, C. S. Oakes, “Solution synthesis of hydroxyapatite designer particulates”, *Solid State Ionics*, Vol. 151, p. 393, 2002.
- [58] Cláudia T. Kniess, João Cardoso de Lima, Patrícia B. Prates. “The Quantification of Crystalline Phases in Materials: Applications of Rietveld Method, Sintering - Methods and Products”, InTech, 2011.
- [59] P. A. Tipler, G. Mosca, “Física para la ciencia y tecnología”, Vol. 2, Reverte, 2005.
- [60] R. Mehta. “Interactions, Imaging and Spectra in SEM, Scanning Electron Microscopy”, InTech, 2012.
- [61] A. Alyamani, O. M. Lemine. “FE-SEM Characterization of Some Nanomaterial, Scanning Electron Microscopy”, InTech, 2012.
- [62] Michele Giocondo, Said Houmadi, Emanuela Bruno, Maria P. De Santo, Luca De Stefano, Emmanuelle Lacaze, Sara Longobardi, Paola Giardina. “Atomic Force Spectroscopies: A Toolbox for Probing the Biological Matter, Atomic Force Microscopy Investigations into Biology - From Cell to Protein”, InTech, 2012.
- [63] K. C. Khulbe, C. Y. Feng, T. Matsuura, “Synthetic Polymeric Membranes: Characterization by Atomic Force Microscopy”, Springer Science & Business Media, 2007.
- [64] J. J. Weimer, editado por E. N. Kaufmann, “Characterizacion of Materials”, John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- [65] F. M. Magalhaes, “Introdução a Técnica de Espectroscopia Fotoeletrónica por Raios X (XPS)”, Synergia Editora, 2011.
- [66] J. M. D. Coey, “Magnetism and Magnetic Materials”, Cambridge University Press, 2010.

- [67] A. Hubert, R. Schafer, "Magnetic Domains: The Analysis of Magnetic Microstructures", Springer Science & Business Media, 2008.
- [68] J. Deng, L. Zhang, H. He, C. Tong Au, "Hydrothermally Fabricated Single-Crystalline Strontium-substituted Lanthanum Manganite Microcubes for the Catalytic Combustion of Toluene", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 299, p. 60, 2009.
- [69] C. Li, T. Li, B. Wang, H. Yan, "Synthesis of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Cubic Crystals with Adjustable Doping Levels", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 295, p. 137, 2006.
- [70] F. Teng, W. Han, S. Liang, B. Gaugeu, R. Zong, Y. Zhu, "Catalytic Behavior of Hydrothermally Synthesized $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ Single-Crystal Cubes in the Oxidation of CO and CH_4 ", Vol. 250, p. 1, 2007.
- [71] J. A. Jativa-Herrera, "Crecimiento y caracterización de películas delgadas de $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ sobre sustratos de SrTiO_3 por la Técnica Magnetron Sputtering", Universidad Nacional de Colombia, 2013.
- [72] L. S. Ewe, R. Abd-Shukur, "Elastic Moduli and Sound Velocity in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0$ to 0.3)", *International Journal of Modern Physics B*, Vol. 24, p. 465.
- [73] Carlos A. F. Vaz and Charles H. Ahn (2011). *Ferroelectric Field Effect Control of Magnetism in Multiferroic Heterostructures*, *Ferroelectrics - Physical Effects*, Dr. Mickaël Lallart (Ed.), ISBN: 978-953-307-453-5, InTech.
- [74] X. Hong, A. Posadas, A. Lin, C. H. Ahn, "Ferroelectric-field-induced tuning of magnetism in the colossal magnetoresistive oxide $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ", *Physical Review B*, Vol. 68, p. 134415, 2003.
- [75] C. A. F. Vaz, J. Hoffman, Y. Segal, J. W. Reiner, R. D. Grober, Z. Zhang, C. H. Ahn, F. J. Walker, "Origin of the Magnetoelectric Coupling 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", *Physical Review Letters*, Vol. 104, p. 127202, 2010.
- [76] H. J. A. Molegraaf, J. Hoffman, C. A. F. Vaz, S. Gariglio, D. V. Marel, C. H. Ahn, J.-M. Triscone, "Magnetoelectric Effects in Complex Oxides with Competing Ground States", *Advanced Materials*, Vol. 21, p. 3470, 2009.
- [77] J. P. Chu, S. F. Wang, S. J. Lee, C. W. Chang, "Crystallization of sputtered BaTiO_3 - based thin films: A differential scanning calorimetry study", *Journal of Applied Physics*, Vol. 88, p. 6086.
- [78] T. C. Huang, R. Gilles, G. Will, "Thin-film thickness and density determination from X-ray reflectivity data using a conventional power diffractometer", *Thin Solid Films*, Vol. 230, p. 99, 1993.
- [79] E. A. Kulp, S. J. Limmer, E. W. Bohannon, J. A. Switzer, "Electrodeposition of nanometer-thick ceria films by oxidation of cerium(III)-acetate", *Solid State Ionics*, Vol. 178, p. 749, 2007.
- [80] XRR Easy Thickness, A. Mello; H. Sendão; ROGELIO OSPINA; ELVIS O. LOPEZ, Brasil BR 5102013 001426 3, Patente.
- [81] A.C. Larson, R.B. Von Dreele, "General Structure Analysis System (GSAS)", Los Alamos National Laboratory Report LAUR, p. 86-748, 1994.
- [82] B. H. Toby, "EXPGUI, a graphical user interface for GSAS", *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 34, p. 210, 2001.
- [83] Pagina Origin Pro, <http://www.originlab.com/doc/Origin-Help/PA-Algorithm>, pGIn visitada en Marzo 2015.

- [84] W. Prellier, Ph Lecoer, B. Mercey, “Colossal-magneto-resistive manganite thin films”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 13, p. R915, 2001.
- [85] C. N. R. Rao, A. Arulraj, A. K. Cheetham, B. Raveau, “Charge ordering in the rare earth manganates: the experimental situation”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 12 (2000) p. R83, 2000.
- [86] Y. Tokura, Y. Tomioka, “Colossal Magneto-resistive Manganites”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 200, p.1, 1999.
- [87] J.M.D. Coey, M. Viret, S. Von Molnár, “Mixed-Valence Manganites”, *Advanced Physics*, Vol. 48, p. 167, 1999.
- [88] M. Huijben, L W. Martin, Y. –H Chu, M. B. Holcomb, P. Yu, G. Rijnders, D. H. A. Blank, R. Ramesh, “Critical Thickness and Orbital Ordering in Ultrathin $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ Films”, *Physical Review B*, Vol. 78, p. 094413, 2008.
- [89] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura, “Insulator-Metal Transition and Giant Magneto-resistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ”, *Physical Review B: Condensed Matter*, Vol.51, p. 14103, 1995.
- [90] J. Deng, L. Zhang, H. He, C. Tong Au, “Hydrothermally Fabricated Single-Crystalline Strontium-substituted Lanthanum Manganite Microcubes for the Catalytic Combustion of Toluene”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 209, p. 60, 2009.
- [91] D. H. Manh, P. T. Phong, P. H. Namb, D. K. Tung, N. X. Phuc, I.-J. Lee, “Structural and magnetic study of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanoparticles and AC magnetic heating characteristics for hyperthermia applications”, *Physica B*, Vol. 444, p. 94, 2014.
- [92] C. A. F. Vaz, Y. Segal, J. Hoffman, R. D. Grober, F. J. Walker, 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”, *Applies Physics Letters*, Vol. 97, p. 042506, 2010.
- [93] G. Pacchioni, S. Valeri, “Oxide Ultrathin Films: Science and Technology”, John Wiley & Sons, 2012.
- [94] K. P. Shinde, S. S. Pawar, N. G. Deshpande, J. M. Kim, Y. P. Lee, S. H. Pawar, “Magnetocaloric effect in LSMO synthesized by combustion route”, *Material Chemistry Physics*, Vol. 129, p. 180, 2011.
- [95] Y. Chou Shih, J. G. Lin, “Electron-spin-resonance study on the size effects of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanoparticles”, *Physica Status Solidi (c)*, Vol. 4, p. 4404, 2007.
- [96] S. Taherian, M. H. Entezari, N. Ghows, “Sono-catalytic degradation and fast mineralization of p-chlorophenol: $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ as a nano-magnetic green catalyst”, *Ultrasonic Sonochemistry*, Vol. 20, p. 1419, 2013.
- [97] S. Qi, J. Feng, X. Xu, J. Wang, X. Hou, M. Zhang, “The growth process of rod-shaped $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ in solid state method”, *Journal of Alloys Compounds*, Vol. 478, p. 317, 2009.
- [98] U.N. Gupta, H. Muthurajan, H.H. Kumar, N. Koteswara Rao, S.P. Gokhale, V. Ravi, “Synthesis of LSMO at low temperature by novel hydroxide precursor technique”, *Materials Letters*, Vol. 62, p. 527, 2008.
- [99] R. Hammami, S. B. Aïssa, H. Batis, “Effects of thermal treatment on physico-chemical and catalytic properties of lanthanum manganite LaMnO_{3+y} ”, *Applied Catalysis A*, Vol. 353, p. 145, 2009.
- [100] M. Parlak, T. Hashemi, M. J. Hogan, A. W. Brinkman, “Effect of heat treatment on nickel manganite thin film thermistors deposited by electron beam evaporation”, *Thin Solid Films*, Vol. 345, p. 307, 1999.

- [101] A. Ianculescu, A. Braileanu, M. Zaharescu, I. Pasuk, E. Chirtop, C. Popescu, E. Segal, "Phase Formation Study of The Substituted Lanthanum Manganites Solid Solutions", *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*, Vol. 64, p. 1001, 2001.
- [102] C. Li, T. Li, B. Wang, H. Yan, "Synthesis of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Cubic Crystals with Adjustable Doping Levels", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 295, p. 137, 2006.
- [103] F. Teng, W. Han, S. Liang, B. Gaugeu, R. Zong, Y. Zhu., "Catalytic Behavior of Hydrothermally Synthesized $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ Single-Crystal Cubes in the Oxidation of CO and CH_4 ", *Journal of Catalysis*, Vol. 250, p.1, 2007.
- [104] N. Cao, C. Zhou, D. Niu, Y. Gao, H. Xie, H. Huang "Effects of annealing on structure and composition of LSMO thin films", *Physica B*, Vol. 477, p. 14, 2015.
- [105] D.H. Manh, P.T.Phong, P.H.Nam, D.K.Tung, N.X.Phuc, In-JaLee, "Structural and magnetic study of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanoparticles and AC magnetic heating characteristics for hyperthermia applications', *Physica B*, Vol. 444, p. 94, 2014.
- [106] N. H. Nam, D. T. M. Huong, N. H. Luong, "Synthesis and Magnetic Properties of Perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Nanoparticles", *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 50, p. 2503104, 2014.
- [107] W. L. Sin, K. H. Wong, P. Li, "Surfactant Effect on Synthesis of Nanocrystalline $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ by Hydrothermal Method", *Acta Physica Polonica A*, Vol. 111, p. 165, 2007.
- [108] C. H. Wei, L. K. Pah, A. H. Shaari, C. S. Kien, A. Gan, N. S. Wei, W. J. Kuen, "Effect of sintering duration on magnetic properties of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ perovskite", *Solid State Science and Technology*, Vol. 20, p. 148, 2012.
- [109] B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", Addison-Wesley publishing company, 1956.
- [110] R.H.E van Doorn, H.J.M. Bouwmeester, A.J. Burggraaf, "Kinetic decomposition of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_{3-\delta}$ perovskite membranes during oxygen permeation", *solid state ionics*, Vol. 98, p. 263, 1998.
- [111] H. Arandiyani, H. Dai, J. Deng, Y. Liu, B. Bai, Y. Wang, X. Li, S. Xie, J. Li, "Three-dimensionally ordered macroporous $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ with high surface areas: Active catalysts for the combustion of methane", *Journal of Catalysis*, Vol. 307, p. 327, 2013.
- [112] R. Dudric, A. Vladescu, V. Rednic, M. Neumann, I. G. Deac, R. Tetean, "XPS study on $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ compounds", *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1073, p. 66, 2014.
- [113] Å. F. Monsen, F. Song, Z. S. Li, J. E. Boschker, T. Tybell, E. Wahlström, J. W. Wells, "Surface stoichiometry of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ during in vacuo preparation; A synchrotron photoemission study", *Surface Science*, Vol. 606, p. 1360, 2012.
- [114] A. Fujimori, J. H. Weaver and A. Franciosi, "Core-hole screening and plasmon satellites in calcium", *Physical Review B*, Vol. 31, p. 3549, 1985.
- [115] M.F. Sunding, K. Hadidi, S. Diplas, O.M. Løvvik, T.E. Norby, A.E. Gunnæs, "XPS characterisation of in situ treated lanthanum oxide and hydroxide using tailored charge referencing and peak fitting procedures", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Vol. 184, p. 399, 2011.
- [116] A.J. Signorelli, R.G. Hayes, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Various Core Levels of Lanthanide Ions: The Roles of Monopole Excitation and Electrostatic Coupling", *Physical Review B*, Vol. 8, p. 81, 1973.

- [117] H. Berthou, C.K. Jorgensen, C. Bonnele, "Influence of the ligands on 3d photoelectron spectra of the first four lanthanides", *Chemical Physics Letters*, Vol. 38, p. 199, 1976.
- [118] Y.A. Teterin, A.Y. Teterin, A.M. Lebedev, K.E. Ivanov, "Secondary electronic processes and the structure of X-ray photoelectron spectra of lanthanides in oxygen-containing compounds", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Vol. 137–140, p. 607, 2004.
- [119] Q. N. Pham, C. Bohnke, O. Bohnke, "Effect of surface treatments on $\text{Li}_{0.30}\text{Ln}_{0.57}\text{TiO}_3$ (Ln = La, Nd) perovskite ceramics: an X-ray photoelectron spectroscopy study", *Surface Science*, Vol. 572, p. 375, 2004.
- [120] Y.-C. Liang, H. Zhong, "Materials synthesis and annealing-induced changes of microstructure and physical properties of one-dimensional perovskite–wurtzite oxide heterostructures", *Applied Surface Science*, Vol. 283, p. 490, 2013.
- [121] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg (editor), "Handbook of X-ray spectroscopy", Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, 1979.
- [122] S. V. Jadhav, D. S. Nikam, V. M. Khot, S. S. Mali, C. K. Hong, S. H. Pawar, "PVA and PEG functionalised LSMO nanoparticles for magnetic fluid hyperthermia application", *Materials Characterization*, Vol. 102, p. 209, 2015.
- [123] S. W. Han, J. D. Lee and K. H. Kim, "Electronic Structures of the CMR Perovskites $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (R = La, Pr; A = Ca, Sr, Ce) Using Photoelectron Spectroscopy", *Journal-Korean Physical Society*, Vol. 40, p. 501, 2002.
- [124] W.-D. Schneider, B. Delley, E. Wuilloud, J.-M. Imer and Y. Baer, "Electron-spectroscopic manifestations of the 4f states in light rare-earth solids", *Physical Review B*, Vol. 32, p. 6819, 1985.
- [125] R.V. Wandekar, B.N. Wani, S.R. Bharadwaj, "Crystal structure, electrical conductivity, thermal expansion and compatibility studies of Co-substituted lanthanum strontium manganite system", *Solid State Science*, Vol. 11, p. 240, 2009.
- [126] W. Bouljeben, A. Cheikh-Rouhou, M. Ellouze, J. C. Joubert, "Synthesis, X-ray, magnetic and electrical studies of substituted (Pr,Sr) MnO_3 perovskites", Vol. 71, p. 127, 2000.
- [127] Y.S. Du, B. Wang, T. Li, D.B. Yu, H. Yan, "Effects of annealing procedures on the structural and magnetic properties of epitaxial $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ films", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 297, p. 88, 2006.
- [128] J. Deng, L. Zhang, H. Dai, H. He, C. T. Au, "Hydrothermally fabricated single-crystalline strontium-substituted lanthanum manganite microcubes for the catalytic combustion of toluene", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 299, p. 60, 2009.
- [129] T. R. Bastami, M. H. Entezari, "Synthesis of manganese oxide nanocrystal by ultrasonic bath: Effect of external magnetic field", *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 19, p. 830, 2012.
- [130] S.B. Kansara, Davit Dhruv, Zalak Joshi, D.D. Pandya, S. Rayaprol, P.S. Solanki, D.G. Kuberkar, N.A. Shah, "Structure and microstructure dependent transport and magnetic properties of sol–gel grown nanostructured $\text{La}_{0.6}\text{Nd}_{0.1}\text{r}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganites: Role of oxygen", *Applied Surface Science*, Vol. 356, p. 1272, 2015.
- [131] O. S. Aleksic, M. V. Nikolic, M. D. Lukovic, N. Nikolic, B. M. Radojicic, M. Radovanovic, Z. Djuric, M. Mitric, P. M. Nikolic, "Preparation and characterization of Cu

and Zn modified nickel manganite NTC powders and thick film thermistors”, *Materials Science Engineering: B*, Vol. 178, p. 202, 2013.

[132] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Toku, “Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ”; *Physical Review B*, Vol. 51, p. 14103, 1995.

[133] S. Brivio, M. Cantoni, D. Petti, A. Cattoni, R. Bertacco, M. Finazzi, F. Ciccacci, A. Sidorenko, G. Allodi, M. Ghidini, R. de Renzi, “Decrease of the Curie temperature in $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin films induced by Au capping”, *Materials Science Engineering: B*, Vol. 144, p. 054432-1, 2003.

[134] A. Dutta, N. Gayathri, R. Ranganathan, “Effect of particle size on the magnetic and transport properties of $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ ”, *Physical Review B*, Vol. 68, p. 054432-1, 2003.

[135] M. Oumezzine, O. Peña, T. Guizouarn, R. Lebullenger, M. Oumezzine, “Impact of the sintering temperature on the structural, magnetic and electrical transport properties of doped $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{O}_3$ manganite”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 324, p. 2821, 2012.

[136] M.A. Ahmed, S. T. Bishay, S.M. Salem-Gaballah, “Structural characterization and magnetic properties of smart CuCd ferrite/LaSrCo manganite nanocomposites”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 334, p. 96, 2013.

[137] E. Kneller, “Theory of magnetization curve of small crystals”, *Encyclopedia of Physics, Ferromagnetism*, New York, Springer-Verlag, 1966.

[138] A. Rashid, A. Ahmed, S. N. Ahmad, S. A. Shaheen, S. Manzoo, “Study of specific absorption rate of strontium doped lanthanum manganite nanoparticles for self-controlled hyperthermia applications”, *Journal of Magnetis and Magnetic Materials*, Vol. 347, p. 39, 2013.

[139] M. Navasery, S. A. Halim, N. Soltani, G. Bahmanrokh, M. Erfani, S. K. Chen, K. P. Lim, M. M. Awang Kechik, “Growth and characterization of $\text{La}_{5/8}\text{Sr}_{3/8}\text{MnO}_3$ thin films prepared by pulsed laser deposition on different substrates”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 25, p. 1317, 2014.

[140] M. Manso-Silvan, L. Fuentes-Cobas, R.J. Martín-Palma, M. Hernandez-Velez, J. M. Martínez-Duart, “BaTiO thin films obtained by sol-gel spin coating”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 151, p.118, 2002.

[141] D. Ranjan Sahu, “The properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ films prepared by dc magnetron sputtering using nanosized powder compacted target: Effect of substrate temperature”, *Applied Surface Science*, Vol. 255, p. 1870, 2008.

[142] H. Jiménez, E. Restrepo, A. Devia, “Effect of the substrate temperature in ZrN coatings grown by the pulsed arc technique studied by XRD”, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 201, p. 1594, 2006.

[143] D. O. J. Green, K. U. Neunman, (2011). “Effects of Annealing Conditions on the Microstructure and Magnetic Properties of the Perovskite Manganite, $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ ”. arXiv preprint arXiv:1105.2700, 2011.

[144] A. K. Mishra, A. J. Darbandi, P. M. Leufke, R. Kruk, H. Hahn, “Room temperature reversible tuning of magnetism of electrolyte-gated $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ nanoparticles”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 113, p. 033913-1, 2013.

[145] K. Komatsu, T. Shirai, A. Nakamura, A. Kato, S. Ohshio, N. Nambu, I. Toda, H. Muramatsu, H. Saitoh, “Synthesis and luminescence properties of Eu^{2+} -doped 8-coordinated SrO phosphors”, Vol. 39, p. 7115, 2013.

- [146] W. L. He, Y. C. Zhang, X. X. Zhang, H. Wang, H. Yan, "Low temperature preparation of nanocrystalline Mn_2O_3 via ethanol-thermal reduction of MnO_2 ", Vol. 252, p. 285, 2003.
- [147] X. Huang, D. Lv, H. Yue, A. Attia, Y. Yang, "Controllable synthesis of α - and β - MnO_2 : cationic effect on hydrothermal crystallization", Vol. 19, p. 1, 2008.
- [148] J.-N. Park, J. K. Shon, M. Jin, S. H. Hwang, G. O. Park, J.-H. Boo, T. H. Han, J. M. Kim, "Highly Ordered Mesoporous α - Mn_2O_3 for Catalytic Decomposition of H_2O_2 at Low Temperatures", Chemical Letters, Vol. 39, p. 493, 2010.
- [149] A. L. A. da Silva, L. da Conceição, A. M. Rocco, M. M. V. M. Souza, "Synthesis of Sr-doped $LaMnO_3$ and $LaCrO_3$ powders by combustion method: structural characterization and thermodynamic evaluation", Cerâmica, Vol. 58, p. 521, 2012.
- [150] Z. Kai, W. Yang, Z. Shuang, Y. Yan, P. Hao, L. Guiwei, J. Jianli, "Synthesis of Single Crystalline Spinel $LiMn_2O_4$ Nanorods for a Lithium Ion Battery", International Journal of Electrochemical Science, Vol. 9, p. 5280, 2014.
- [151] S.-A. Park, E.-K. Lee, H. Song, Y.-T. Kim, "Bifunctional enhancement of oxygen reduction reaction activity on Ag catalysts due to water activation on $LaMnO_3$ supports in alkaline media", Scientific Reports, Vol. 5, p. 1, 2015.
- [152] T. Ould-Ely, M. Luger, L. Kaplan-Reinig, K. Niesz, M. Doherty D. E Morse, "Large-scale engineered synthesis of $BaTiO_3$ nanoparticles using low-temperature bioinspired principles", Nature Protocols, Vol. 6, p. 97, 2011.
- [153] R. Buonsanti, V. Grillo, E. Carlino, C. Giannini, T. Kipp, R. Cingolani, P. D. Cozzoli, "Nonhydrolytic Synthesis of High-Quality Anisotropically Shaped Brookite TiO_2 Nanocrystals", Journal of the American Chemical Society, Vol. 130, p. 11223, 2008.
- [154] Mao-wen Xu and Shu-Juan Bao, "Nanostructured MnO_2 for Electrochemical Capacitor, Energy Storage in the Emerging Era of Smart Grids", Intech, 2011.
- [155] J.L. Jorda, T.K. Jondo, "Barium oxides: equilibrium and decomposition of BaO_2 ", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 327, p. 167, 2001.
- [156] Venkatachalam, S., Hayashi, H., Nanjo, H., & Ebina, T., "Preparation and characterization of nanostructured TiO_2 thin films by hydrothermal and anodization methods", Intech, 2013.
- [157] C. R. Michel, A. H. Martínez-Preciado, "CO sensing properties of novel nanostructured La_2O_3 microspheres", Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 208, p. 355, 2015.
- [158] T. K. Mandal, J. Gopalakrishnan, "From rocksalt to perovskite: a metathesis route for the synthesis of perovskite oxides of current interest", Journal of Materials Chemistry, Vol. 14, p. 1273, 2004.
- [159] U.-i Kalsoom, S. Bashir, Nisar Ali, "SEM, AFM, EDX and XRD analysis of laser ablated Ti in nonreactive and reactive ambient environments", Surface & Coatings Technology, Vol. 235, p. 297, 2013.
- [160] Y. S. Nam, H. L. Ju, S. M. Choi, C. W. Park, "Synthesis and Magnetic and Transport Properties of Sol-Gel Derived Manganite Perovskite $Nd_{1-x}A_xMnO_3$ (A=Sr, Ba)", Journal of the Korean Physical Society, Vol. 39, p. 667, 2001.
- [161] J.-C. Yu, J.-X. Wu, "Analysis of Material Processing of Sol-Gel Derived PZT to the Performance of Microaccelerometer Applications", simposio en IEEE, p. 208, 2009.
- [162] I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman, J. E. Greene, "Microstructural evolution during film growth", Journal of Vacuum Science & Technology, Vol. 21, p. S117, 2003.

- [163] J. Gubizca, Szépvölgyi, I. Mohai, G. Ribárik, T. Ungár, “The effect of heat-treatment on the grain-size of nanodisperse plasma thermal silicon nitride powder”, *Journal of Materials Science*, Vol. 35, p. 3711, 2000.
- [164]] D. H. Hou, E. Y. Yiang, S.W. Ren, Z. Q. Li, H. L. Bai, “Zero-field cooled magnetization and coercivity of itinerant ferromagnet SrRuO_3 ”, *Physica Status Solidi*, Vol. 191, p. 597, 2002.
- [165] G. Mathew, M. J. Asha, S. N. Swapna, P. A. Joy, M. R. Anantharaman, *J. Magn. Mater.* 302, 190 (2006).
- [166] M. H. Dodson, E. McClelland-Brown. “Magnetic blocking temperatures of single-domain grains during slow cooling”, *Journal of Geophysical Research* 1980, Vol. 85, p. 2625.
- [167] G. F. Goya and M. P. Morales, “Field dependence of blocking temperature in magnetite nanoparticles”, *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials* 2004, Vol. 20, p. 673.
- [168] M. Pękała, K. Pękała, V. Drozd, J. F. Fagnard, P. Vanderbemden, “Magnetocaloric Effect in $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ Manganite”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 322, p. 3460, 2010.
- [169] Il. L. Ju, Il. Sohn, “Magnetic inhomogeneity and colossal magnetoresistance in manganese oxides”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 167, p. 200, 1997.
- [170] Z. Fu-Chang, C. Wei-Ran, G. Wei-Zhi, X. Bo, Q. Xiang-Gang, Z. Bai-Ru, “Spin-glass-like behaviour and positive magnetoresistance in oxygen deficient $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$ thin films”, *Chinese Physics*, Vol. 13, p. 783, 2001
- [171] S. Blundell, “Magnetism in Condensed Matter”, Oxford University Press Inc., 2001.
- [172] D. R. Sahu, “Lateral parameter variations on the properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ films prepared on Si (1 0 0) substrates by dc magnetron sputtering”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 503, p. 163, 2010.
- [173] B. D. Cullity, C. D. Graham, “Introduction to magnetic materials”, Addison-Wesley corp., Reading, MA, p. 556, 1972.
- [174] Y.Q. Liu, Y.H. Wu, J. Zhang, M.B. Wei, Y. Liu, D. Li, L.L. Yang, J.H. Yang, “Influence of the thickness of BiFeO_3 on the ferromagnet properties of layered multiferroic CoFe_2O_4 - BiFeO_3 films”, *Superlattices and Microstructures*, Vol. 55, p. 161, 2013.
- [175] M. Jackson, P. Solheid, “On the quantitative analysis and evaluation of magnetic hysteresis data”, *An Electronic Journal of the Earth Sciences*, Vol. 11, p. 1, 2010.
- [176] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, “Gsas. General Structure Analysis System”, LANSCE, MS-H805, Los Alamos, New Mexico, 1994.
- [181] Pagina AJA, <http://www.ajaint.com/sputtering-targets--evaporation-materials.html>, pagina visitada en junio de 2015
- [177] M. H. González, J. L. Prieto Perez, “Historia de la Ciencia (Vol. II)”, Fundación Canaria Orotava, 2007.
- [178] W., Zhang, K. M., Krishnan. “Exchange Bias and Blocking Temperature Distribution of Fe-film/CoO-nanoparticles Hybrid Bilayers”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 115, p. 17D1714.
- [179] Y. Liu, D. J. Sellmyer, DAISUKE SHINDO, “Handbook of Advanced Magnetic Materials: Vol 1. Nanostructural Effects. Vol 2. Characterization and Simulation. Vol 3.

Fabrication and Processing. Vol 4. Properties and Applications'', Springer Science & Business Media, 2008.

[180] M.F. Sundinga, K. Hadidi, S. Diplas, O.M. Løvvik, T.E. Norby, A.E. Gunnæs, "XPS characterisation of in situ treated lanthanum oxide and hydroxide using tailored charge referencing and peak fitting procedures'', Journal of Electron Spectroscopy, Vol 184, p. 399.

.